

Série A, N° 1010

N° d'ordre :
1845

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HENRI LAFUMA

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ALUMINATES DE CALCIUM
ET SUR LEURS COMBINAISONS AVEC LE CHLORURE
ET LE SULFATE DE CALCIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *mai 1925 devant la Commission d'examen.*

7 MAI 1925

MM. H. LE CHATELIER, *Président.*

MARCEL GUICHARD, }
CH. MAUGUIN, } *Examineurs.*

PARIS

LIBRAIRIE VUIBERT

BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 63

1925

Série A; N° 1010

N° d'ordre :

1845

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HENRI LAFUMA

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ALUMINATES DE CALCIUM
ET SUR LEURS COMBINAISONS AVEC LE CHLORURE
ET LE SULFATE DE CALCIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 mai 1925 devant la Commission d'examen.

MM. H. LE CHATELIER, *Président.*

MARCEL GUICHARD, } *Examineurs.*
CH. MAUGUIN, }

PARIS

LIBRAIRIE VUIBERT

BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 63

1925

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen. M. MOLLIARD, *Professeur*, Physiologie végétale.

Doyen honoraire. . . . P. APPELL.

Professeurs honoraires. } P. PUISEUX.
C. VÉLAIN.
V. BOUSSINESQ.
A. HALLER.
A. JOANNIS.



	ÉMILE PICARD.	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	G. KOENIGS.	Mécanique physique et expérimentale.
	E. GOURSAT.	Calcul différentiel et calcul intégral.
	P. JANET.	Electrotechnique générale.
	F. WALLERANT.	Minéralogie.
	H. ANDOYER.	Astronomie.
	P. PAINLEVÉ.	Mécanique analytique et mécanique céleste.
	E. HAUG.	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	Gabriel BERTRAND.	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.	Physique générale et radioactivité.
	M. CAULLERY.	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.	Chimie minérale.
	Émile BOREL.	Calcul des probabilités et physique mathématique.
	L. MARCHIS.	Aviation.
	Jean PERRIN.	Chimie physique.
	H. ABRAHAM.	Physique.
	E. CARTAN.	Géométrie supérieure.
<i>Professeurs.</i>	L. LAPICQUE.	Physiologie.
	L. GENTIL.	Géographie physique.
	E. VESSIOT.	Théorie des groupes et calcul des variations.
	A. COTTON.	Physique générale.
	J. DRACH.	Application de l'analyse à la géométrie.
	Charles FABRY.	Physique.
	Charles PÉREZ.	Zoologie.
	A. LEDUC.	Physique théorique et physique céleste.
	Léon BERTRAND.	Géologie appliquée et géologie régionale.
	R. LESPIEAU.	Théories chimiques.
	E. RABAUD.	Biologie expérimentale.
	P. PORTIER.	Physiologie comparée.
	P.-A. DANGEARD.	Botanique.
	C. MAURAIN.	Physique du globe.
	P. MONTEL.	Mathématiques générales.
	P. WINTREBERT.	Anatomie et histologie comparées.
	O. DUBOSCQ.	Biologie maritime.
	É. BLAISE.	Chimie organique.
	M. TIFFENEAU.	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	N.	Mécanique rationnelle.
	E. HÉROUARD.	Zoologie.
	Rémy PERRIER.	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	G. SAGNAC.	Physique théorique et physique céleste.
	E. PÉCHARD.	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	V. AUGER.	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.	Chimie minérale.
	A. GUILLET.	Physique.
	G. JULIA.	Mathématiques générales.
	C. MAUGUIN.	Minéralogie.
	L. BLARINGHEM.	Botanique.
	A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.

Secrétaire. Daniel TOMBECK.

A MA FIANCÉE

A mon Maître

Monsieur HENRY LE CHATELIER

Membre de l'Institut

Respectueux hommage.

RECHERCHES SUR LES ALUMINATES DE CALCIUM

ET SUR LEURS COMBINAISONS

AVEC LE CHLORURE ET LE SULFATE DE CALCIUM

PREMIÈRE PARTIE

HISTORIQUE

On a toujours pensé que l'alumine jouait un rôle dans la cuisson et la prise des ciments ; les propriétés particulières des ciments à haute teneur en alumine mettent en évidence l'intérêt que présente l'étude des aluminates de calcium.

§ 1. — **Aluminates de calcium anhydres.** — On peut, en fondant des mélanges d'alumine et de carbonate de chaux, obtenir des aluminates de calcium définis. L'aluminate monocalcique $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{CaO}$ a été obtenu par différents auteurs : Ebelmen ⁽¹⁾, H. Sainte-Claire Deville ⁽²⁾, M. Le Chatelier ⁽³⁾ ; assimilé d'abord à un spinelle, ce sel a été préparé au four électrique de Moissan par M. E. Dufau ⁽⁴⁾, qui l'a obtenu en fines aiguilles atteignant plusieurs millimètres.

Il existe d'autres aluminates de calcium définis ; M. Le Chatelier ⁽⁵⁾ admet qu'il existe un aluminate de constitution voisine de



ou $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{CaO}$ et un autre de constitution $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{CaO}$. Enfin, plus

⁽¹⁾ Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche, etc. *Ann. Ch. et Phys.*, 3^e Série, 1848, t. 22, p. 227.

⁽²⁾ Mémoire sur la production des températures très élevées. *Ann. Ch. et Phys.*, 3^e Série, 1856, t. 46, p. 196.

⁽³⁾ Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques. Thèse. Paris, 1887, p. 63.

⁽⁴⁾ Aluminate monocalcique cristallisé. *C. R.*, t. 131, 1900, p. 541.

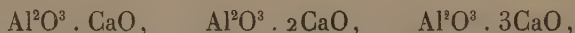
⁽⁵⁾ Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, p. 63 et 65

récemment, MM. Shepherd et Rankin ⁽¹⁾ ont établi qu'il existait quatre aluminates anhydres de calcium définis :



c'est la manière de voir aujourd'hui admise.

§ 2. — **Prise et durcissement des aluminates de calcium.**
— Dès 1856, H. Sainte-Claire Deville ⁽²⁾ utilisait l'aluminate monocalcique comme agglomérant pour la fabrication des creusets destinés à supporter la dessiccation, le travail et l'action du feu. En 1865 ⁽³⁾, Frémy signale que des mélanges d'alumine et de chaux en proportions convenables,



fondus et finement pulvérisés, donnent, quand on les gâche avec une petite quantité d'eau, des hydrates qui acquièrent dans l'eau une dureté considérable. Frémy ajoute même : « La solution des constructions résistant à la mer est probablement dans l'emploi de ces bétons formés presque entièrement de substances siliceuses (sable) reliées entre elles par une faible proportion d'aluminate de chaux. »

Depuis, la prise des aluminates de calcium a été signalée par MM. Le Chatelier, Rebuffat, Zulkowsky, puis étudiée simultanément, aux États-Unis par M. Spackman ⁽⁴⁾, en Allemagne par MM. O. Schott ⁽⁵⁾ et H. Kappen ⁽⁶⁾, et en France par J. Bied. MM. Spackman et Kappen se sont plus spécialement préoccupés de l'amélioration des ciments siliceux par addition d'aluminates de calcium. M. Schott a montré que l'aluminate monocalcique donnait, en mortier 1/3, une résistance

⁽¹⁾ Les combinaisons binaires de l'alumine avec la silice, la chaux et la magnésie. *Amer. Journ. of Science*, XXVIII, 293-333, 1909. — Résumé français dans *Revue de Métallurgie*. Extraits, 1910, p. 413.

⁽²⁾ *Ann. Ch. et Phys.*, 3^e Série, t. 46, 1856, p. 196.

⁽³⁾ Recherches chimiques sur les ciments hydrauliques. *C. R.*, t. LX, 1865, p. 933.

⁽⁴⁾ M. Spackman a résumé ses recherches dans l'*Engineering News-Record* du 18 mai 1922.

⁽⁵⁾ Les silicates et aluminates de chaux dans leur rapport avec le ciment Portland. Thèse, 1906. — Résumée dans *Revue de Métallurgie*, 1908. Extraits, p. 363.

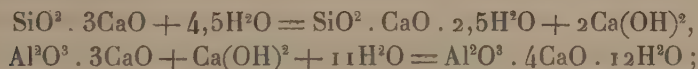
⁽⁶⁾ Voir *Revue des Matériaux de construction et de travaux publics*, 1908, p. 79, n° 36.

exceptionnellement élevée ; mais c'est J. Bied ⁽¹⁾ qui a mis au point la fabrication industrielle des ciments à haute teneur en alumine, à durcissement rapide, à haute résistance initiale, et indécomposables par l'eau de mer.

Il est intéressant de signaler que l'aluminate $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{CaO}$ préparé par M. Dufau ⁽²⁾ au four de Moissan avec un arc de 1 000 ampères sous 45 volts était stable à l'air, attaqué par l'eau avec dissociation et précipitation d'alumine, mais ne faisait pas prise avec l'eau.

§ 3. — **Mécanisme de la prise.** — Le mécanisme de la prise des aluminates de calcium est parfaitement élucidé ; il est en tous points comparable au mécanisme de la prise du plâtre. M. Le Chatelier ⁽³⁾ a montré qu'il y a production d'une solution sursaturée, riche en alumine, puis cristallisation d'un aluminate hydraté très peu soluble, auquel est due la prise. Les solutions sursaturées que donnent les aluminates de calcium dans l'eau ont été étudiées par Candlot ⁽⁴⁾ et M. North ⁽⁵⁾.

§ 4. — **Hydratation des aluminates de calcium.** — La composition des aluminates hydratés qui se forment pendant la prise est discutée. M. Le Chatelier ⁽⁶⁾ pense que, durant la prise des ciments prompts, l'aluminate tricalcique (dont il admet l'existence dans le ciment anhydre) absorbe de la chaux provenant de la décomposition du silicate tricalcique :



l'aluminate tétracalcique hydraté serait l'aluminate stable en présence d'un excès de chaux. M. Le Chatelier ⁽⁷⁾ signale l'existence d'un autre aluminate hydraté de calcium qu'il n'a pas étudié.

⁽¹⁾ Les ciments à haute teneur en alumine. *Bull. Soc. Enc. Ind. nat.* Janvier 1923, p. 31.

⁽²⁾ Aluminate monocalcique cristallisé. *C. R.*, t. 131, 1900, p. 541.

⁽³⁾ Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques. Thèse. Paris, 1887, p. 19 et 64.

⁽⁴⁾ Ciments et chaux hydrauliques. Baudry, édit. Paris, 1898. Annexe I.

⁽⁵⁾ Action de l'eau sur les aluminates de calcium. Thèse. Paris, 1909.

⁽⁶⁾ Thèse, p. 85 et 66 et sq.

⁽⁷⁾ Thèse, p. 66.

Le silicate et l'aluminate de chaux hydratés cèdent leur chaux à l'eau jusqu'à un titre constant, se conformant aux lois générales de la décomposition des sels par l'eau ; le silicate cède sa chaux jusqu'à ce que la solution renferme $0^{\text{gr}},052$ de CaO par litre ; l'aluminate tétracalcique jusqu'à $0^{\text{gr}},2$ de CaO par litre. Ces limites de décomposition indiquées par M. Le Chatelier ⁽¹⁾ ont été négligées par les auteurs qui se sont ultérieurement occupés de la question.

Pour Candlot ⁽²⁾, il y a simple hydratation :



D'après Zulkowsky ⁽³⁾, les aluminates mono et bicalciques sont décomposés par l'eau en alumine et chaux hydratées.

D'après M. North ⁽⁴⁾, il y aurait un aluminate hydraté stable en présence de l'eau : l'aluminate bicalcique. Les aluminates anhydres mono et tricalcique donneraient en s'hydratant de l'aluminate bicalcique hydraté avec mise en liberté d'alumine ou de chaux, suivant les cas.

La manière de voir généralement admise aujourd'hui est celle de MM. Klein et Phillips ⁽⁵⁾ : l'action de l'eau sur l'aluminate tricalcique se traduit par une simple hydratation ; les autres aluminates anhydres, moins riches en chaux, donnent en présence de l'eau de l'aluminate tricalcique hydraté et de l'alumine hydratée.

§ 5. — **Aluminates hydratés obtenus par voies indirectes.**
— Opérant par double décomposition de l'aluminate de soude et d'un sel de calcium, Ch. Tissier ⁽⁶⁾ a obtenu des précipités renfermant depuis 33 jusqu'à 52 % d'alumine et dans lesquels il n'y aurait ni alumine, ni chaux libre.

Par l'action de l'aluminium sur l'eau de chaux, à froid, MM. Allen et Rogers ⁽⁷⁾ ont obtenu des lamelles hexagonales microscopiques, qui,

(1) Thèse, p. 61 et 67.

(2) Ciments et chaux hydrauliques, p. 316.

(3) *Chemisches Centralblatt*, 1901, II, 377.

(4) Thèse, p. 73.

(5) Hydration of Portland Cement. *Techn. Pap. of the Bureau of Standards*, n° 43, April 18, 1914.

(6) Recherches sur la composition des aluminates déduites de celle des fluorures. *C. R.*, t. 48, 1849, p. 630.

(7) *Ann. Chem. Journ.*, t. 24, 1900, p. 304.

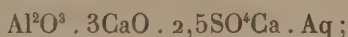
desséchées sur le chlorure de calcium, ont la composition



Enfin, par l'action de la chaux sur le chlorure d'aluminium à 500°, en tube platiné, M. G. Friedel ⁽¹⁾ a obtenu l'aluminate

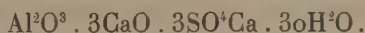


§ 6. — **Sulfo-aluminate de calcium.** — Au point de vue spécial de la chimie des ciments, la propriété la plus intéressante des aluminates de calcium est la propriété qu'ils ont de fixer le sulfate de calcium, qui devient alors insoluble dans l'eau de chaux. Quand on agite du ciment renfermant du sulfate de chaux, dans un excès d'eau, on constate que le liquide clair décanté renferme au début du sulfate de chaux; mais la teneur du liquide en sulfate de chaux va progressivement en décroissant et finit même par s'annuler complètement lorsque le ciment renferme une proportion suffisante d'alumine. Cela est dû, comme l'a montré Candlot ⁽²⁾, à la formation d'un sulfo-aluminate de chaux ⁽³⁾ auquel il a attribué la formule



ce sel, insoluble dans l'eau de chaux, serait décomposé par l'eau quand la teneur en CaO dissoute s'abaisse au-dessous de 0^{gr},15 à 0^{gr},20 par litre.

Michaelis ⁽⁴⁾ attribue au sulfo-aluminate, desséché sur l'acide sulfurique, la formule



Deval ⁽⁵⁾, desséchant le sel sur le chlorure de sodium, dans le vide, obtient



⁽¹⁾ Sur un aluminate de calcium. *Bull. Soc. fr. Minér.*, 1903, n° 6, p. 121.

⁽²⁾ Ciments et chaux hydrauliques, p. 331.

⁽³⁾ Cette expression est impropre, car elle fait penser que le sel de Candlot est un sulfo-sel; le sel de Candlot est en réalité un sulfato-aluminate de chaux, mais conformément à l'usage, je continuerai à l'appeler sulfo-aluminate.

⁽⁴⁾ *Bull. Soc. Enc. Ind. Nat.*, 1897, p. 819.

⁽⁵⁾ Note sur la composition du sulfo-aluminate de chaux. *Bull. Soc. Enc. Ind. Nat.*, 1900, t. 1, p. 49.

MM. Klein et Phillips (1) ont obtenu d'autres valeurs pour le degré d'hydratation.

Deval a montré que l'on obtenait le sulfo-aluminate en partant soit d'aluminate tricalcique anhydre et de sulfate de chaux, soit de sulfate d'alumine et de chaux, contrairement à M. Rebuffat (2), qui dans un travail antérieur, ignoré semble-t-il de Deval, n'avait obtenu qu'un résidu insoluble de sulfate basique d'alumine par l'action du sulfate d'alumine sur l'eau de chaux.

Le sulfo-aluminate de chaux se décompose ou se transforme, en présence de l'eau, vers 50°, d'après M. Le Chatelier (3).

Le sulfo-aluminate cristallise en longs prismes biréfringents dont les propriétés optiques ont été décrites par MM. Klein et Phillips (4).

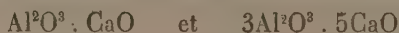
Différents auteurs ont cru obtenir d'autres sulfo-aluminates de chaux. Schott (5), en déterminant les quantités d'eau fixées par des mélanges en proportions variables d'Al²O³. 2CaO et de SO⁴Ca, pensait avoir démontré l'existence du composé



M. Rebuffat (6), à qui est emprunté ce renseignement, critique la conclusion de Schott et pense avoir obtenu le composé



Mais MM. Klein et Phillips (7) ont démontré que les aluminates



fixent du sulfate de chaux et que c'est bien le sulfo-aluminate



(1) Hydration of Portland Cement, p. 32.

(2) Sugli alluminati di calcio e sulle combinazioni della nuova serie

$\text{aM}_2\text{O}_3 . \text{bM}''\text{O} . \text{cM}_2'\text{Ry} . \text{dH}^2\text{O} .$

Estratto dal. *Rend. Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli*. Fasc. 8 à 10, 1896.

(3) Observations préliminaires au sujet de la décomposition des ciments à la mer. *Ann. des Ponts et Ch. Mémoires*, 1907, 2, p. 36.

(4) Hydration of Portland Cement, p. 33.

(5) *Thonindustrie Zeitung*, p. 819, 1894 (cité par M. Rebuffat).

(6) Sugli alluminati di calcio..., etc.

(7) Hydration of Portland Cement, p. 33 et 34.

qui se forme dans ces conditions, comme avec l'aluminate tricalcique.

Cherchant à déterminer la quantité d'alumine à l'état d'aluminate de calcium, dans les ciments, par la quantité de sulfate de calcium que peut fixer le ciment hydraté, Deval ⁽¹⁾ a constaté que la quantité de sulfate de chaux fixée par les ciments est supérieure à celle qui correspond à la transformation de toute l'alumine en sulfo-aluminate tricalcique : cette quantité semble aller en croissant d'une façon en quelque sorte indéfinie avec la prolongation des expériences. C'est ainsi qu'un gramme de ciment de laboratoire, de composition



a fixé :

après 16 jours.	0 ^{gr} . 187 de SO ⁺ Ca ;
après 2 mois.	0 ^{gr} . 226 de SO ⁺ Ca ;
après 7 mois.	0 ^{gr} . 315 de SO ⁺ Ca,

alors qu'il n'aurait dû en fixer que 0^{gr}. 163 si toute l'alumine avait été transformée en sulfo-aluminate à trois molécules de sulfate de chaux ; c'est-à-dire que le ciment a fixé sensiblement deux fois plus de sulfate de chaux que la quantité correspondant à la formation du sulfo-aluminate tricalcique. Ces expériences de Deval n'ont pas jusqu'à présent reçu d'explication satisfaisante.

§ 7. — **Chloro-aluminates de calcium.** — Le chlorure de sodium de l'eau de mer s'accumule dans les mortiers immergés ; Maynard ⁽²⁾ prétend qu'il doit être à l'état de combinaison, mais n'a pu déterminer la nature de cette combinaison. MM. Bates, Phillips et Wig ⁽³⁾ déclarent aussi que le mortier s'enrichit en chlore et sodium, mais dans une proportion trop faible pour justifier l'hypothèse d'une combinaison définie. D'après M. L. Poirson ⁽⁴⁾, les solutions à 5 % de NaCl et 2 % de CaCl² réagissent sur les aluminates des ciments et

(1) Réaction du sulfate de chaux sur les ciments. *Bull. Soc. Enc. Ind. Nat.*, 1901, 2, p. 96 et 784.

(2) Étude sur les agglomérants. *Association internationale pour l'essai des Matériaux*, Congrès de Budapest, 1901. Exemplaire photocopié, p. 90.

(3) Action of the Salts in Alkali Water and Sea Water on Cements. *Technologic. Pap. of the Bureau of Standards*, n° 12, p. 102, Summary, 14 c.

(4) Étude de l'action chimique de l'eau de mer sur le ciment Portland. *Le Ciment*. Juin 1910, n° 6, p. 108 et sq.

donnent naissance au chloro-aluminate, $2(\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{CaO}) \cdot \text{CaCl}^2 + \text{Aq}$. D'après M. Rebuffat⁽¹⁾, « la solution à trente pour mille de chlorure de sodium attaque les aluminates en faisant passer en solution la chaux et l'alumine. »

En chauffant à 500°, dans un tube platiné, un mélange de chaux et de chlorure d'aluminium, M. G. Friedel⁽²⁾ a obtenu, outre l'aluminate précédemment signalé, le chloro-aluminate



§ 8. — **Applications à la chimie des ciments.** — Le point le plus intéressant de la chimie des ciments renfermant de l'alumine est l'action désagrégeante des eaux sulfatées et marines sur ces ciments. C'est à la formation du sulfo-aluminate de chaux qu'est attribuée la désagrégation avec gonflements des ciments alumineux par l'eau de mer et les eaux sulfatées (Le Chatelier, Candlot, Michaelis, Bied).

Candlot⁽³⁾ a démontré que le sulfate de chaux fixé pendant la prise du ciment n'était pas nuisible, mais que l'action du sulfate de chaux sur le ciment durci était à craindre. M. Le Chatelier⁽⁴⁾ a montré que l'action du sulfate de chaux est « d'autant plus marquée que l'alumine se trouve en présence d'un plus grand excès de chaux ».

Cette conclusion est confirmée par les propriétés aujourd'hui reconnues des ciments extra-alumineux; ces ciments, dont le constituant principal est l'aluminate monocalcique, sont indécomposables par l'eau de mer et les eaux sulfatées; on a admis pour l'expliquer qu'avec ces ciments le sulfo-aluminate de chaux ne se formait pas⁽⁵⁾; mais il résulte des travaux, précédemment cités, de MM. Klein et Phillips que le sulfo-aluminate peut se former et sa formation a pu être constatée directement.

(1) I solfo-alluminati di calcio e la decomposizione delle costruzioni marittime eseguite in cemento Portland. Napoli, *Laboratorio di chimica della R. Scuola per gl' Ingegneri*, Settembre 1900.

(2) Sur un chloro-aluminate de calcium hydraté se maclant par compression. *Bull. Soc. fr. Minér.*, 1897, t. 19 et 20, p. 122.

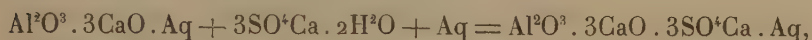
(3) Ciments et chaux hydrauliques, p. 334.

(4) Observations préliminaires au sujet de la décomposition des ciments à la mer, p. 57.

(5) Voir la Notice sur le Ciment Fondu de la Société An^e des Chaux et Ciments de Lafarge et du Teil, p. 8.

L'explication signalée est encore quelquefois reproduite; elle a été supprimée dans une édition plus récente de la notice sur le Ciment Fondu.

Si l'on admet, avec MM. Klein et Phillips, que, pendant le durcissement des ciments extra-alumineux, c'est l'aluminate tricalcique $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{Aq}$ qui se forme, comme pendant la prise des ciments alumineux riches en chaux, et que l'action du sulfate de chaux se traduit, dans les deux cas, par la réaction



il est difficile de s'expliquer comment le sulfate de chaux ne décompose pas les ciments à haute teneur en alumine susceptibles de fixer leur poids de sulfate de chaux, alors qu'il décompose des ciments ordinaires susceptibles d'en fixer 15 ou 20 % seulement de leur poids.

L'action chimique de l'eau de mer sur les ciments est plus complexe en raison de tous les sels en solution dans l'eau de mer. Les sels de magnésie réagissent sur la chaux libre du ciment pour donner de la magnésie et des sels de chaux : chlorure et sulfate ; ces sels peuvent à leur tour réagir sur les aluminates de chaux des ciments. D'après certains chimistes, la décomposition des ciments par l'eau de mer ne serait pas due à l'action du sulfate de chaux ; M. Rebuffat⁽¹⁾ pense avoir démontré l'action désagrégeante du chlorure de sodium de l'eau de mer sur le sulfo-aluminate de calcium :

« La solution à 30 pour mille de chlorure de sodium attaque énergiquement les sulfo-aluminates... ; le liquide a une réaction fortement alcaline, renferme une petite quantité d'alumine et de fortes quantités d'acide sulfurique et de chaux. L'eau de mer décompose presque instantanément les sulfo-aluminates. »

Le sulfo-aluminate de chaux ne pourrait prendre naissance que d'une façon transitoire et en quantités insuffisantes pour qu'on puisse lui attribuer la désagréation des ciments immergés. Telle est aussi l'opinion de MM. Bates, Phillips et Wig⁽²⁾ ; la décomposition des mortiers par l'eau de mer proviendrait de malfaçons et ne serait pas en relation avec la composition chimique du ciment.

§ 9. — **Objet de ce travail.** — La chimie des aluminates de calcium et de leurs combinaisons avec le chlorure et le sulfate de calcium soulève plusieurs difficultés ; ce sont ces difficultés que je me suis efforcé de résoudre.

(1) I solfo-alluminatti di calcio..., etc.

(2) Action of the Salts in Alkali Water and Sea Water on Cements. Summary.

C'est ainsi que j'ai été amené à voir s'il pouvait exister plusieurs aluminates hydratés de calcium suivant les conditions de concentrations à la température ordinaire, celle de l'emploi des ciments. J'ai étudié ensuite dans quelles conditions ces aluminates se combinaient avec les chlorure et sulfate de calcium. Enfin j'ai appliqué les résultats précédents à la solution de diverses difficultés de la chimie des ciments, en particulier à la difficulté, signalée précédemment, relative à l'action du sulfate de chaux sur les ciments alumineux.

Ces recherches ont été poursuivies au laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne. Je prie mon maître, M. Henry Le Chatelier, membre de l'Institut, d'agréer ici mes sentiments de gratitude pour l'intérêt qu'il a pris à ce travail et pour les conseils qu'il m'a prodigués. Je suis également très reconnaissant à M. Marcel Guichard, professeur à la Faculté des Sciences, des marques d'encouragement qu'il m'a témoignées.

DEUXIÈME PARTIE

MÉTHODES ANALYTIQUES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

CHAPITRE I

MÉTHODES ANALYTIQUES

Les principales substances que j'ai eues à doser sont la chaux, l'alumine, le chlorure et le sulfate de calcium.

Le sulfate de calcium en solution a toujours été dosé à l'état de sulfate de baryte par précipitation par le chlorure de baryum en solution chlorhydrique.

La chaux et l'alumine, dans la même solution, ont été dosées suivant une méthode particulière : à 50 cm³ de la solution on ajoute deux gouttes de phénolphtaléine et la chaux est dosée au moyen d'une solution décimale d'acide chlorhydrique ; l'alumine apparaît alors en suspension dans le liquide ; on ajoute un volume connu d'acide, puis deux gouttes d'hélianthine ; après quelques minutes, l'acide resté libre est dosé avec une solution titrée d'hydrate de baryum : on a l'alumine par différence. M. North (Thèse, p. 11) a étudié la valeur de la méthode : pour la chaux elle est exacte ; pour l'alumine en faible quantité, elle peut donner 10 % d'écart environ, erreur acceptable dans les cas où la méthode est employée.

La chaux et le chlorure de calcium dans la même solution ont été dosés de la manière suivante : la chaux libre était dosée au moyen d'une solution décimale d'acide azotique en présence de phénolphtaléine ; le chlorure de calcium était calculé à partir de l'acide chlorhydrique, lui-même dosé suivant la méthode de Mohr ; à la solution précédente neutralisée par l'acide azotique, on ajoute quelques gouttes

d'une solution neutre de chromate de potassium et l'acide chlorhydrique est déterminé au moyen d'une solution décimale d'azotate d'argent : quand tout le chlorure d'argent est précipité, la goutte suivante provoque une coloration rougeâtre persistante due au chromate d'argent formé.

Toutes les fois où ces méthodes ne convenaient pas, par exemple pour l'analyse de combinaisons définies, l'alumine, la chaux et le chlore ont été dosés gravimétriquement suivant les méthodes classiques.

Les corps que j'ai étudiés sont attaqués par l'acide carbonique de l'air avec formation de carbonate de chaux ; aussi, bien que je ne le signale pas pour chaque expérience, ai-je toujours opéré dans des flacons bouchés à l'émeri, en évitant, autant que possible, l'accès de l'air pendant les manipulations.

Enfin, sauf mention contraire, j'ai toujours opéré à la température ordinaire.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES ALUMINATES DE CALCIUM HYDRATÉS

§ 1. — **Expérience préliminaire.** — On peut constater qu'il existe un aluminat hydraté de calcium abandonnant à l'eau 1^{er},08 de CaO par litre à la température ordinaire. On agite dans un litre d'eau de l'alumine gélatineuse (1^{er} d'Al²O³ environ) et un excès de chaux (4^{es} de CaO par exemple); après quelques jours la matière prend un aspect cristallin. Après dépôt, on remplace la solution par de l'eau pure jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de chaux libre dans la phase solide; à ce moment toute la chaux est combinée ou dissoute et il n'y a pas lieu, pour cette expérience, de se préoccuper de l'alumine qui pourrait n'être pas combinée.

Cela fait et après dépôt de l'aluminat, on dose la chaux dans un volume connu de la liqueur surnageante, 100 cm³ par exemple (on constate qu'il n'y a pas d'alumine dans la solution); on remplace ce volume de solution par de l'eau distillée et la même opération est renouvelée plusieurs fois. On connaît ainsi, en fonction de la quantité totale de chaux enlevée, la concentration en CaO de la solution. Voici les résultats de l'expérience :

Quantité totale de chaux enlevée.	CaO. Grammes par litre en solution.
—	—
0 ^{es} ,00	1 ^{er} ,30
0,13	1,17
0,25	1,08
0,36	1,08
0,70	1,07
1,15	1,08
1,24	1,08
1,35	0,98
1,46	0,89

On voit que le titre de la dissolution décroît d'abord proportionnellement au volume d'eau ajouté, puis lorsque la teneur en chaux des eaux de lavage est tombée à 1^{er},08 par litre, l'addition de nouvelles quantités d'eau ne change plus la teneur en chaux de la solution, à condition bien entendu de laisser au système le temps d'atteindre l'équilibre, ce qui pratiquement exige un jour ou deux, en agitant mécaniquement. Le temps d'arrêt dans la dissolution de la chaux est caractéristique de la décomposition d'un aluminat défini, la diminution d'une unité de la variance du système devant être accompagnée de l'apparition d'une nouvelle phase solide. Puis, quand l'aluminat est entièrement décomposé, le titre de la dissolution décroît de nouveau proportionnellement au volume d'eau ajouté.

§ 2. — **L'aluminat** $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}^2\text{O}$. — Pour préparer cet aluminat, qui cède 1^{er},08 de CaO à l'eau par litre, le mieux est d'employer une voie détournée. On agite dans un litre d'eau 10^{gr} environ d'un aluminat anhydre $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{CaO}$ ou $3\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{CaO}$ (on peut employer aussi le ciment fondu). Après quatre ou cinq heures on filtre ; on a un litre de solution renfermant de 1 à 2^{gr} d' Al^2O^3 et de 0^{gr},5 à 0^{gr},8 de CaO ; on ajoute à la solution un excès de chaux vive, 5^{gr} par exemple et on agite. L'aluminat basique se précipite ; après quelques minutes il n'y a plus d'alumine dans la solution ; on est ainsi assuré que toute l'alumine est combinée. On étend la solution jusqu'à ce que son titre en CaO ne soit que légèrement supérieur à 1^{er},08 par litre ; à ce moment l'aluminat ne renferme plus de chaux libre et n'est pas partiellement décomposé. Il suffit alors de filtrer l'aluminat, de le sécher et de l'analyser.

Cet aluminat, séché sur le chlorure de sodium jusqu'à poids constant, a la composition



comme le montre l'analyse suivante :

	Trouvée.	Calculé.
Al^2O^3	18,78	18,82
CaO	41,28	41,34
H^2O	40,09	39,84
	100,15	100,00

Le chlorure de sodium s'empare de l'eau libre, car la tension de vapeur de la solution salée est plus faible que celle de l'eau pure ; mais c'est un déshydratant peu énergique et l'on peut, par son emploi, espérer conserver l'aluminate à son plus haut degré d'hydratation.

J'ai placé 1^{gr} de cet aluminate dans 100 cm³ d'eau ; après 48^h il y avait en solution 1^{gr},08 de CaO par litre et pas d'alumine. L'aluminate hydraté de calcium stable en présence d'un excès de chaux est donc bien, comme le pensait M. Le Chatelier, l'aluminate tétracalcique



Cet aluminate est décomposé par l'eau ; à la température ordinaire, la décomposition s'arrête pour une teneur de la solution égale à 1^{gr},08 de CaO par litre ; il n'y a pas d'alumine en solution.

§ 3. — **Action de l'eau sur l'aluminate** $3\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{CaO}$. — L'aluminate était obtenu en fondant un mélange d'alumine et de carbonate de chaux en proportions convenables dans un creuset brasqué. Je ne me suis pas préoccupé de l'homogénéité optique du produit obtenu, la composition moléculaire de celui-ci n'intervenant pas dans les conclusions des expériences que je vais relater.

Environ 10^{gr} de l'aluminate finement pulvérisé ont été agités dans un litre d'eau ; de temps à autre, la chaux et l'alumine étaient dosées dans une portion filtrée de la liqueur. Voici les résultats obtenus :

Temps.	Grammes par litre en solution.	
	CaO	Al ² O ³
4 heures	0,45	1,10
1 jour	0,44	1,27
2 jours	0,39	1
5 —	0,36	0,73
12 —	0,39	0,57
1 mois	0,40	0,45
3 —	0,41	0,28
4 —	0,42	0,27
7 —	0,41	0,19

L'aluminate $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{CaO}$, traité de la même manière, donne après quelques mois $\text{CaO} = 0^{\text{gr}},43$ et $\text{Al}^2\text{O}^3 = 0^{\text{gr}},18$ par litre (North, Thèse,

p. 26). Il semble que, dans les deux cas, ce soit le même aluminat hydraté qui prenne naissance et que la limite obtenue soit la limite de décomposition de ce nouvel aluminat hydraté qui ne peut être l'aluminat tétracalcique, lequel cède $1^{\text{er}},08$ de CaO à l'eau, par litre. D'ailleurs l'aluminat hydraté qui prend naissance dans l'expérience précédente se présente au microscope en petites lamelles hexagonales absolument différentes des fines aiguilles d'aluminat tétracalcique hydraté.

Pourtant l'alumine et la chaux en solution après sept mois n'indiquent pas la limite du nouvel aluminat hydraté : si, en présence de l'aluminat, on étend la liqueur qui baigne celui-ci, on constate que la quantité d'alumine en solution croît, c'est-à-dire qu'il reste encore un peu d'aluminat anhydre qui, lorsqu'on étend la solution, réagit sur l'eau, à la faveur de la dissolution de la gaine superficielle protectrice d'aluminat hydraté.

Si l'on remplace la liqueur surnageante par de l'eau, on constate qu'après quelque temps il ne se dissout plus que $0^{\text{er}},16$ de CaO par litre et un peu d'alumine. Le titre de la solution reprend cette valeur après de nouvelles additions d'eau.

De ces expériences on peut retenir qu'il existe un aluminat hydraté moins riche en chaux que le tétracalcique, et qu'un aluminat anhydre, placé dans un excès d'eau, ne s'hydrate qu'imparfaitement même après de très longs temps.

§ 4. — **L'aluminat** $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. — Pour analyser ce nouvel aluminat, il faut avoir le sel complètement hydraté, exempt de chaux libre et non décomposé partiellement. L'action de l'eau sur un aluminat anhydre n'est pas complète même après sept mois. Le mieux est donc de partir de l'aluminat $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}^2\text{O}$ et d'en étudier la décomposition par l'eau : le nouvel aluminat doit se manifester par une limite de décomposition nouvelle.

Environ 5^{er} d'aluminat $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}^2\text{O}$ ont été placés dans un litre d'eau. Le flacon était agité mécaniquement un temps suffisant, puis, après dépôt, on remplaçait par de l'eau un volume connu de solution dans lequel on dosait la chaux et l'alumine. On a ainsi les quantités de chaux et d'alumine en solution en fonction des quantités totales de chaux enlevées. Voici les résultats obtenus :

Quantités totales de CaO enlevées.	Grammes par litre en solution.	
	CaO	Al ² O ³
0 ^{gr}	1,08	0
0,12	1,01	0
0,22	0,90	0
0,53	0,59	0
0,783	0,34	0
0,919	0,20	traces
0,959	0,16	0,05 environ
1,2	0,16	0,05
1,5	0,16	0,05
2	0,16	0,05
2,08	0,08	traces
2,16	0	0

Cette expérience donne la limite de décomposition du nouvel aluminate, limite égale à 0^{gr},16 de CaO et 0^{gr},05 d'Al²O³ par litre. Au moment où le titre de la solution tombe à 0^{gr},16 de CaO, la matière, d'aspect jusque-là cristallin, et dans laquelle on peut reconnaître au microscope de petites lamelles hexagonales, prend peu à peu un aspect gélatineux : c'est qu'il y a décomposition de l'aluminate et dépôt d'alumine gélatineuse (et non cristalline comme dans la décomposition des aluminates alcalins). Le résidu insoluble est de l'alumine à peu près pure, souillée de traces de carbonate de chaux. Ce résidu d'alumine insoluble correspond à environ 70 % de l'alumine totale de l'aluminate employé.

Pour déterminer la composition de l'aluminate hydraté dont la décomposition s'arrête à 0^{gr},16 de CaO, il suffit de filtrer la solution avant que n'apparaissent des traces d'alumine dans la solution, c'est-à-dire quand la solution renferme environ 0^{gr},4 de CaO par litre.

L'aluminate ainsi préparé et séché sur le chlorure de sodium, jusqu'à poids constant, a la composition



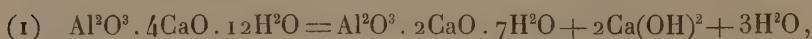
ainsi que le montre l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Al ² O ³	30,00	30,02
CaO	33,00	32,96
H ² O	37,30	37,02
	<u>100,30</u>	<u>100,00</u>

J'ai placé 1^{gr} de cet aluminat dans 100 cm³ d'eau distillée ; après 48^h il y avait en solution 0^{gr},16 de CaO et 0^{gr},05 environ d'Al²O³ par litre.

L'aluminat bicalcique hydraté est décomposé par l'eau ; à la température ordinaire, la décomposition s'arrête pour une teneur de la solution de 0^{gr},16 de CaO et de 0^{gr},05 d'Al²O³, par litre. La plus grande partie de l'alumine (70 % environ) se dépose.

§ 5. — **Les aluminates de calcium se conforment aux lois de la décomposition des sels par l'eau.** — Les réactions de décomposition des aluminates hydratés sont les suivantes :



Dans les deux cas nous avons un système univariant :
trois constituants indépendants : Al²O³, CaO, H²O ;

quatre phases : (1) gazeuse, liquide,

deux solides : aluminates ;

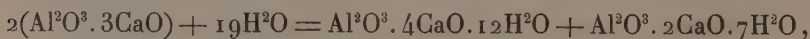
(2) gazeuse, liquide,

deux solides : alumine et aluminat ;

à une température donnée, la concentration de la solution est déterminée. A la température ordinaire, la concentration est de 1^{gr},08 de CaO par litre pour l'aluminat tétracalcique et de 0^{gr},16 de CaO et 0^{gr},05 d'Al²O³ pour l'aluminat bicalcique.

§ 6. — **Action de l'eau sur les aluminates de calcium anhydres.** — Mes expériences conduisent à la conclusion que dans un système : alumine, chaux et eau, arrivé à l'état d'équilibre, on ne peut rencontrer d'autre phase solide que l'une des suivantes : hydrate de calcium Ca(OH)², aluminat tétracalcique, aluminat bicalcique, alumine hydratée.

Par conséquent, dans l'action de l'eau sur les aluminates, définis ou en mélanges, on aura finalement deux phases solides des compositions précédant et suivant immédiatement celle du produit anhydre. A titre d'exemple, on pourra avoir les réactions suivantes :



§ 7. — **Discussion des résultats obtenus et des travaux antérieurs.** — Il est essentiel de rapprocher ces résultats de ceux des savants qui avaient antérieurement étudié le même problème et de donner les raisons pour lesquelles certaines conclusions contraires aux miennes ne sauraient être acceptées.

a. — *Aluminate tétracalcique hydraté.* — La formule que j'attribue à ce sel est celle même qu'avait proposée M. Le Chatelier, bien que ses analyses aient conduit à une teneur en chaux plus faible, 3,7, au lieu de 4CaO. Cet écart tient à ce que les analyses avaient été faites sur un aluminat partiellement décomposé du fait même de sa préparation en présence d'un trop grand volume d'eau.

b. — *Aluminate tricalcique hydraté.* — Les recherches postérieures avaient conduit à abandonner sans raison probante cette formule. Candlot avait attribué à ce composé trois molécules de chaux seulement au lieu de quatre, se fondant principalement sur la formule du sulfo-aluminat de chaux. Il n'y a aucune nécessité à ce que le rapport de la chaux à l'alumine soit le même dans l'aluminat libre et le sel double.

MM. Klein et Phillips attribuent également trois molécules de chaux à l'aluminat hydraté. Ils s'appuient uniquement sur l'examen microscopique en lumière polarisée : l'aluminat tricalcique seul peut, par l'action de l'eau, donner un produit complètement cristallin sans alumine libre amorphe ; ce résultat s'interprète aussi bien en admettant l'existence des deux aluminates tétra et bicalciques. Dans ce cas, l'hydratation de l'aluminat $3\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{CaO}$ en aluminat bicalcique ne doit donner lieu à la formation que d'une faible quantité d'alumine libre, ce qui est bien conforme aux résultats de MM. Klein et Phillips (Voir les photographies du mémoire cité, page 12).

Les arguments de Candlot et de MM. Klein et Phillips ne peuvent donc rien contre les résultats positifs auxquels m'ont conduit l'étude de la décomposition par l'eau des aluminates hydratés et l'analyse de ces composés. Aussi me paraît-il légitime de ne pas admettre l'existence d'un aluminat tricalcique hydraté.

c. — *Aluminat bicalcique hydraté.* — M. Le Chatelier n'avait pas signalé ce composé, ne s'étant préoccupé que des composés pouvant subsister en présence d'un excès de chaux, condition toujours réalisée dans les produits hydrauliques employés au moment de ses études. Dans le ciment fondu, à très faible dosage en chaux, ce composé prend au contraire naissance.

J'ai retrouvé pour cet aluminat la formule donnée par MM. Allen et Rogers. D'après M. North, cet aluminat serait le seul stable ; cela tient à ce que M. North n'a pas distingué la limite élevée de décomposition de l'aluminat tétracalcique de la solubilité de la chaux hydratée : ayant placé de l'aluminat tricalcique anhydre dans de l'eau de chaux titrant $1^{\text{er}},25$ par litre, M. North a constaté qu'après deux mois la solution ne titrait plus que $1^{\text{er}},074$ par litre, ce qui indique une absorption de chaux par l'aluminat tricalcique anhydre jusqu'à la limite de décomposition de l'aluminat tétracalcique ; mais M. North a attribué ce résultat correct à une erreur d'expérience (North, Thèse, p. 51).

d. — *Décomposition par l'eau des aluminates hydratés.* — La limite de décomposition que j'ai trouvée pour l'aluminat tétracalcique diffère considérablement de celle que M. Le Chatelier avait indiquée ; ses nombres se rapprocheraient plutôt de la limite correspondant à l'aluminat bicalcique ; il a dû laisser passer inaperçue la limite correspondant au sel tétracalcique et n'a remarqué que l'arrêt de décomposition correspondant au second sel.

Candlot (Ciments et chaux hydrauliques, p. 330 et 332) dans l'étude de l'action de l'eau sur les ciments, a trouvé à plusieurs reprises la limite $1^{\text{er}},08$ identique à celle que je donne, mais il n'avait pas interprété ces résultats et n'avait pas reconnu que cette limite correspondait à la décomposition de l'aluminat tétracalcique.

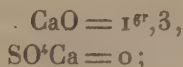
Comme je l'ai indiqué, M. North a également obtenu la valeur de cette limite, mais sans l'interpréter.

Pour l'aluminat bicalcique, j'ai été le premier à en étudier la décomposition ; il n'y a donc aucun résultat antérieur à en rapprocher, si ce n'est celui de M. Le Chatelier, précédemment cité.

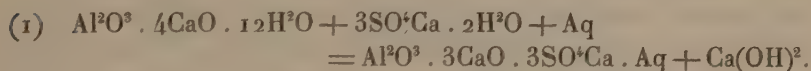
CHAPITRE III

ACTION DU SULFATE DE CALCIUM SUR LES ALUMINATES DE CALCIUM HYDRATÉS ÉTUDE DU SEL DE CANDLOT

§ 1. — Action du sulfate de calcium sur l'aluminate tétracalcique. — Dans un litre d'eau on dissout 1^{er},08 de CaO et on ajoute environ 5^{er} d'aluminate $\text{Al}^2\text{O}^3 . 4\text{CaO} . 12\text{H}^2\text{O}$; dans ces conditions l'aluminate n'est pas décomposé. On ajoute alors 2^{er} de sulfate de calcium déshydraté à basse température. Après 24^b d'agitation, la liqueur filtrée renferme, par litre,



le sulfate de calcium a disparu de la solution, alors que la quantité de chaux dissoute est plus forte qu'avant l'addition du sulfate de calcium. Il y a donc formation de sulfo-aluminate de chaux, avec mise en liberté de chaux, suivant la réaction



En effet, si l'on met du sulfate de calcium en excès par rapport à (1), il en reste en solution : la quantité de chaux dissoute est alors moins forte ; cela tient simplement à ce que la chaux est moins soluble dans les solutions de sulfate de chaux que dans l'eau.

Ainsi, en présence de sulfate de chaux et d'un excès de chaux, le sulfo-aluminate de chaux est la combinaison stable dans laquelle l'alumine est engagée. Si le sulfate de chaux est en quantité suffisante, l'aluminate disparaît complètement.

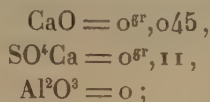
§ 2. — **Préparation du sulfo-aluminate de chaux.** — L'expérience précédente permet de préciser les meilleures conditions de préparation rapide du sulfo-aluminate de chaux. On part d'un lait de chaux et d'une solution de sulfate d'alumine, le rapport de l'acide sulfurique à l'alumine étant le même dans le sulfate d'alumine et le sulfo-aluminate de chaux. Le sulfate d'alumine pur du commerce est débarrassé de l'acide sulfurique libre qu'il renferme par chauffage vers 400° , puis dissous dans l'eau bouillante. La solution de sulfate d'alumine est versée peu à peu dans le lait de chaux, qui doit renfermer un léger excès de chaux par rapport à la quantité calculée d'après la quantité de sulfate d'alumine employée. Le lait de chaux est agité énergiquement entre chaque addition de sulfate d'alumine : la solution reste ainsi saturée en chaux.

Au seul changement d'aspect de la matière, on reconnaît, après quelques minutes, la formation du sulfo-aluminate ; l'aluminate tétracalcique qui pourrait accessoirement se former serait rapidement transformé en sulfo-aluminate par le sulfate de chaux qui prendrait naissance en même temps que celui-là. Après quelques heures d'agitation, il n'y a plus de sulfate de chaux en solution ; il n'y a plus alors qu'à enlever l'excès de chaux par dissolution, le sulfo-aluminate étant pratiquement inaltérable, tant que la solution renferme plus de $0,6^{\text{e}},5$ de CaO par litre, ce que je démontrerai plus loin.

Le sulfo-aluminate que l'on obtient ainsi est floconneux et occupe un grand volume dans le flacon où on l'a préparé ; après quelques jours, examiné au microscope, il apparaît formé de très fines aiguilles. On l'obtient en cristaux microscopiques par l'action d'une solution de sulfate de chaux sur un aluminate de chaux anhydre. Les cristaux obtenus sont de longs prismes microscopiques, biréfringents, s'éteignant entre nicols croisés dans le sens de leur longueur. Mais dans ces conditions, la réaction est lente et il est difficile de reconnaître le moment où elle est terminée.

§ 3. — **Action de l'eau sur le sulfo-aluminate de chaux.** — Dix grammes environ de sulfo-aluminate ont été préparés à partir du sulfate d'alumine et séparés par filtration de la liqueur où ils avaient pris naissance ; ils ont alors été placés dans un litre d'eau. Après trois

ou quatre jours, il y avait en solution, par litre,

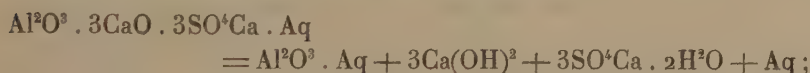


après un mois il y avait les mêmes quantités de chaux et de sulfate de chaux dans la solution. Le sulfo-aluminate, filtré de nouveau et remplacé dans un litre d'eau, a laissé dissoudre les mêmes quantités de chaux et de sulfate de chaux qui représentent donc la limite de décomposition du sulfo-aluminate, par l'eau, à la température ordinaire.

On remarquera qu'il se dissout une molécule de sulfate de chaux pour une molécule de chaux :



la réaction de décomposition est donc la suivante :



cette réaction s'arrête, à la température ordinaire, dès qu'il y a en solution par litre $0^{\text{gr}}, 045$ de CaO et $0^{\text{gr}}, 11$ de SO^4Ca .

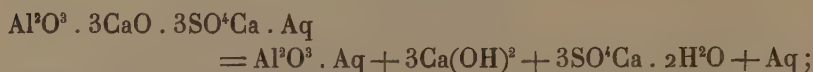
Maintenu à 100° en présence d'eau, le sulfo-aluminate de chaux (10^{gr} environ) a laissé dissoudre par litre :

Temps à 100° .	CaO	Al^2O^3	SO^4Ca
2 heures.	$0^{\text{gr}}, 09$	$0^{\text{gr}}, 1$	$0^{\text{gr}}, 2$
6 heures.	$0, 112$	$0, 1$	$0, 27$
24 heures.	$0, 12$	$0, 1$	$0, 27$.

L'alumine apparaît dans la solution ; les quantités de chaux et de sulfate de chaux en dissolution sont plus fortes qu'à la température ordinaire, mais le sulfo-aluminate n'est décomposé que partiellement. En effet, la décomposition totale d'une quantité suffisante de sulfo-aluminate (par un acide, par exemple) se traduit par la formation d'une solution sursaturée de sulfate de chaux qui, filtrée, laisse déposer peu à peu des cristaux de sulfate de chaux hydraté ; rien de tel dans l'expérience précédente.

Ainsi, à 100° , en présence de l'eau, la décomposition du sulfo-aluminate de chaux s'arrête dès qu'il y a en solution par litre $0^{\text{gr}}, 12$ de CaO, $0^{\text{gr}}, 1$ d' Al^2O^3 et $0^{\text{gr}}, 27$ de SO^4Ca .

§ 4. — **Action des solutions de chaux et de sulfate de chaux sur le sulfo-aluminate.** — J'ai obtenu, pour la décomposition du sulfo-aluminate de chaux par l'eau, la réaction



on a un système bivariant :

quatre constituants indépendants :



quatre phases : une gazeuse, une liquide,

deux solides : alumine et sulfo-aluminate.

A la température ordinaire on peut fixer arbitrairement la quantité de la chaux ou celle du sulfate de chaux dans la solution ; la concentration de la solution en l'autre corps est alors déterminée.

J'ai dosé les quantités de chaux qui se dissolvent dans les solutions à différents teneurs en sulfate de chaux et les quantités de sulfate de chaux qui se dissolvent dans les solutions de chaux, en plaçant environ 5^{gr} de sulfo-aluminate dans un litre des solutions considérées. L'équilibre est atteint après trois ou quatre jours. Voici les résultats obtenus :

Grammes par litre en solution.			
SO ⁴ Ca	CaO	CaO	SO ⁴ Ca
2,14	0,004	1,30	0
1,23	0,005	0,72	0
0,71	0,011	0,36	0,007
0,61	0,013	0,28	0,010
0,50	0,017	0,23	0,014
0,39	0,022	0,17	0,022
0,30	0,030	0,12	0,035
0,23	0,036	0,091	0,058
0,19	0,039	0,067	0,078
0,11	0,045	0,045	0,110

Ces résultats peuvent être représentés par la courbe ci-contre, figure 1.

Ainsi le sulfo-aluminate de chaux abandonne une petite quantité de chaux même à une solution saturée de sulfate de chaux, tandis qu'il

n'abandonne que des quantités inappréciables de sulfate de chaux aux solutions qui renferment plus de 0^{gr},4 de CaO par litre. Aussi quand on prépare le sulfo-aluminate à partir de sulfate d'alumine et d'un

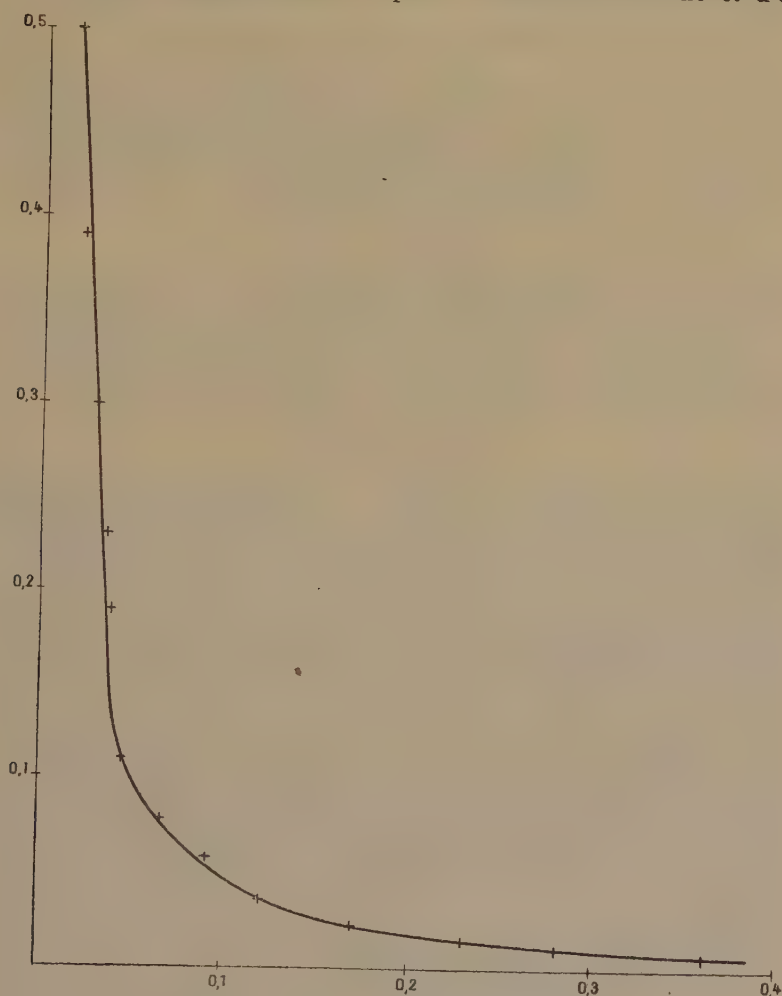


FIG. 1. — Grammes par litre en solution.

Abscisses : CaO.

Ordonnées : SO_4Ca .

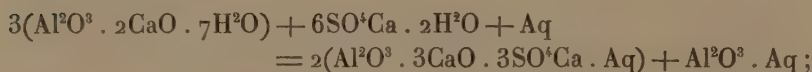
excès de chaux, il n'y a aucun inconvénient à enlever l'excès de chaux par dissolution, tant que la liqueur en renferme plus de 0^{gr},4 par litre.

§ 5. — **Action du sulfate de chaux sur l'aluminate bicalcique hydraté.** — L'aluminate $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ abandonné à l'eau $0^{\text{gr}},16$ de CaO et $0^{\text{gr}},05$ d' Al^2O^3 par litre; le sulfo-aluminate



n'abandonne que $0^{\text{gr}},045$ de CaO , $0^{\text{gr}},11$ de SO^4Ca et pas d'alumine. Si l'on met en suspension l'aluminate $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ dans une solution de sulfate de chaux, il doit nécessairement se former du sulfo-aluminate, moins décomposable que l'aluminate.

On aura donc



je n'ai pas vérifié directement cette réaction; j'ai seulement vérifié, ce qui est conforme à la réaction, qu'un gramme de l'aluminate



placé dans une solution de sulfate de chaux pouvait fixer $1^{\text{gr}},15$ de SO^4Ca , valeur identique à celle de $1^{\text{gr}},16$, calculée d'après la réaction précédente. J'ai placé $1^{\text{gr}},865$ d'aluminate $3\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{CaO}$ et $3^{\text{gr}},095$ de SO^4Ca dans un litre d'eau. Après un et cinq mois il y avait encore en solution $0^{\text{gr}},950$ de SO^4Ca . Il y a fixation de $2^{\text{gr}},145$ de SO^4Ca pour $1^{\text{gr}},865$ d'aluminate, soit de $1^{\text{gr}},15$ de sulfate de chaux pour 1^{gr} d'aluminate.

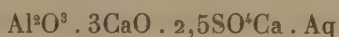
J'ai indiqué dans l'historique que MM. Klein et Phillips avaient constaté directement (par l'observation optique) la formation du sulfo-aluminate de chaux par l'action d'une solution de sulfate de chaux sur les aluminates $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{CaO}$ et $3\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{CaO}$; on arrive aux mêmes conclusions par la considération des limites de décomposition des sels hydratés.

En somme, les expériences précédentes relatives au sulfo-aluminate de calcium peuvent se résumer ainsi :

Toutes les fois que les trois corps : chaux, sulfate de chaux et alumine (susceptible de réagir) se trouvent en présence, en milieu aqueux, il se forme du sulfo-aluminate de chaux à trois molécules de sulfate de chaux, quelles que soient les proportions relatives des trois corps en présence. Le sulfo-aluminate se forme jusqu'à ce que celui des trois corps qui est en moindre proportion soit entré intégralement dans

la combinaison; toutefois, si ce corps est la chaux ou le sulfate de chaux, il peut en rester une petite quantité dans la solution.

§ 6. — **Discussion des résultats obtenus et des travaux antérieurs.** — D'après Candlot (Ciments et chaux hydrauliques, p. 331), le sulfo-aluminate de chaux, insoluble dans l'eau de chaux, est décomposé par l'eau quand la teneur en CaO dissoute s'abaisse au-dessous de 0^{gr},15 à 0^{gr},20 par litre. Mais il est facile de voir que le sulfo-aluminate auquel Candlot attribuait la formule



était en réalité un mélange de sulfo-aluminate et d'aluminate bicalcique, les analyses concordantes de Michaelis, de Deval et de MM. Klein et Phillips assignant au sulfo-aluminate la formule



Candlot aurait alors attribué au sulfo-aluminate la limite de décomposition de l'aluminate bicalcique.

D'après M. Le Chatelier, le sulfo-aluminate de chaux se décompose ou se transforme vers 50°; c'est en s'appuyant sur le fait que la résistance des ciments prompts, durcis, chauffés à 50°, diminue énormément, que M. Le Chatelier a indiqué la température de 50° comme température de décomposition ou de transformation du sulfo-aluminate, qui est un des constituants des ciments prompts durcis.

Il n'y a certainement pas décomposition du sulfo-aluminate à 50°, puisque la limite de décomposition de ce sel est simplement un peu plus élevée dans l'eau bouillante que dans l'eau froide; mais les résultats de M. Le Chatelier peuvent s'interpréter soit par une transformation du sulfo-aluminate (Deval a signalé en effet que le sulfo-aluminate, séché sur NaCl, perdait 16H²O au-dessous de 100°), soit par la pulvérisation spontanée des fines aiguilles d'aluminate tétracalcique (autre constituant des ciments prompts durcis) chauffées vers 50°, phénomène également signalé par M. Le Chatelier (1).

(1) *C. R.*, t. 94, 1882, p. 868 et t. 96, 1883, p. 1059.

CHAPITRE IV

SULFO-SILICO-ALUMINATE DE CHAUX

§ 1. — **Discussion des expériences de Deval.** — J'ai déjà résumé les expériences de Deval (1) sur la fixation du sulfate de chaux par les ciments. La discussion de ces expériences fait pressentir l'existence d'une nouvelle combinaison définie, un sulfo-silico-aluminate de chaux. Voici la manière d'opérer de Deval (2) :

« Le ciment anhydre est gâché avec 50 % d'eau...; des briquettes ainsi préparées ont été maintenues trois mois dans l'eau à l'abri de l'acide carbonique. Les éprouvettes séchées à basse température ont été broyées de façon à passer à travers le tamis de 5 000 mailles.

« Avec ce ciment ainsi pulvérisé et mêlé avec la moitié de son poids de $\text{SO}^4\text{Ca} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ on a formé une pâte. Cette pâte assez consistante a été moulée sous pression sous forme de barrettes. Ces barrettes mesurées et pesées ont été placées sur une feuille de papier à filtre maintenue humide. Le tout a été recouvert d'une cloche pour éviter l'évaporation et l'accès de l'acide carbonique.

« Les barrettes ont augmenté de volume et de poids. L'allongement des barrettes peut avec le temps atteindre 39 %...

« Après un certain temps, les barrettes ont été de nouveau mesurées et pesées. Une portion correspondant à 1^{re} de ciment a été prélevée pour servir au dosage de SO^3 fixé. Le reste de la barrette a été replacé sur le papier humide, pour servir plus tard à d'autres dosages de SO^3 ... »

C'est ainsi qu'un gramme d'un ciment de laboratoire de composition $10\text{SiO}^2 \cdot \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 32\text{CaO}$ a fixé :

après 16 jours..	0 ^{gr} ,187 de SO^4Ca ,
après 2 mois.	0 ^{gr} ,226 de SO^4Ca ,
après 7 mois..	0 ^{gr} ,315 de SO^4Ca ,

(1) Réaction du sulfate de chaux sur les ciments. *Bull. Soc. Enc. Ind. Nat.*, 1901, t. 2, p. 96 et 784.

(2) *Id.*, p. 96 à 100.

alors qu'il n'aurait dû en fixer que $0^{67},163$ si toute l'alumine avait été transformée en sulfo-aluminate de chaux à trois molécules de sulfate de chaux. Le sulfate de chaux fixé, insoluble dans l'eau de chaux, est bien combiné et non absorbé par le silicate de chaux, car un ciment de composition $5\text{SiO}^2 \cdot \text{Fe}^3\text{O}^3 \cdot 17\text{CaO}$ n'a pas fixé du tout de sulfate de chaux.

Cherchant à se rendre compte de la nature de la combinaison qui prend ainsi naissance, Deval a étudié, de la même façon, l'action du sulfate de chaux sur le silicate de chaux hydraté, sur le sulfo-aluminate de chaux et sur un mélange, par parties égales, de ces deux corps. En aucun cas il n'y a eu fixation de sulfate de chaux.

Ces expériences ne diffèrent de celles relatives au ciment



qu'en ce que, dans le cas du ciment, on se trouve en présence d'un excès de chaux; Deval n'a pas vu que cette différence permettait de résoudre la difficulté.

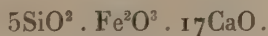
On peut, pour expliquer les expériences de Deval, faire trois hypothèses :

1° En présence d'un excès de chaux, le silicate de chaux fixe du sulfate de chaux; il se formerait alors un sulfo-silicate de chaux.

2° En présence d'un excès de chaux, le sulfo-aluminate fixe du sulfate de chaux; il se formerait un sulfo-aluminate de chaux à plus de trois molécules de sulfate de chaux.

3° En présence d'un excès de chaux, un mélange de silicate de chaux et de sulfo-aluminate de chaux fixe du sulfate de chaux; il se formerait alors un sulfo-silico-aluminate de chaux, dans lequel le rapport du sulfate de chaux à l'alumine serait supérieur à trois. C'est cette hypothèse qui se trouve vérifiée.

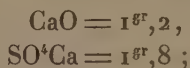
§ 2. — **Inexistence d'un sulfo-silicate de chaux.** — Même en présence d'un excès de chaux, le silicate de chaux ne fixe pas de sulfate de chaux; c'est ce que prouve l'expérience négative de Deval relative au ciment



Toutefois, de cette expérience, on ne peut conclure à l'inexistence

d'un sulfo-silicate de chaux que dans les conditions mêmes de l'expérience : milieu aqueux aux température et pression ordinaires.

§ 3. — **Inexistence d'un sulfo-aluminate de chaux à plus de trois molécules de sulfate de chaux.** — J'ai placé, dans un litre d'eau, 5^{gr} environ de sulfo-aluminate de chaux, 4^{gr} de CaO et 1^{gr},8 de SO⁴Ca. Après un mois, pendant lequel le flacon a été agité plusieurs fois par jour, la liqueur filtrée renfermait :

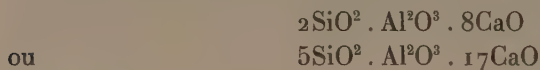


après cinq mois le titre de la liqueur n'avait pas changé. La solution est saturée en chaux et sulfate de chaux : même en présence d'un excès de chaux, le sulfo-aluminate ne fixe pas de sulfate de chaux. Le fait était d'ailleurs à prévoir : j'ai montré précédemment que le sulfate de chaux donnait avec l'aluminate tétracalcique hydraté du sulfo-aluminate tricalcique avec mise en liberté de chaux.

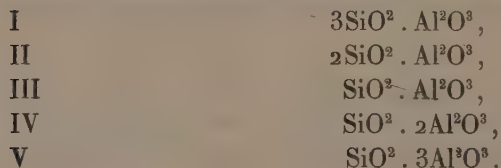
La dernière hypothèse qu'il reste à envisager est celle de l'existence d'un sulfo-silico-aluminate de chaux.

§ 4. — **Sulfo-silico-aluminate de chaux : expériences préliminaires.** — Ces expériences préliminaires étaient destinées d'abord à contrôler les expériences de Deval, ensuite à fixer approximativement la constitution du sulfo-silico-aluminate de chaux. Elles ont été faites de la manière suivante :

Un poids connu d'un des ciments de laboratoire



était hydraté dans un litre d'eau. On ajoutait du sulfate de chaux, de la chaux en quantités connues et au besoin du sulfate d'alumine, de façon à avoir les rapports suivants de la silice à l'alumine :



Voici les quantités de matières mises ainsi en présence dans un litre d'eau :

	SiO ²	Al ² O ³	CaO	SO ⁴ Ca
I	0 ^{gr} ,874	0 ^{gr} ,495	4 ^{gr} ,599	8 ^{gr} ,857
II	0,983	0,835	6,922	9,890
III	0,796	1,354	7,524	14,176
IV	0,590	2,005	8,532	17,315
V	0,240	1,224	4,816	11,154

On a laissé la combinaison se poursuivre pendant cinq mois ; puis la chaux et le sulfate de chaux en excès ont été enlevés en remplaçant des volumes connus de la solution surnageante par des volumes égaux d'eau pure jusqu'à ce que le titre de la solution en chaux et sulfate de chaux décroisse proportionnellement aux volumes d'eau ajoutés. A ce moment il n'y a plus de chaux et de sulfate en excès ; en ajoutant les quantités totales de chaux et de sulfate de chaux enlevées aux quantités de chaux et de sulfate de chaux encore en solution, on a la chaux et le sulfate de chaux non combinés et, par différence, la chaux et le sulfate de chaux combinés.

Les quantités totales de chaux et de sulfate de chaux non combinées ont été les suivantes :

	I	II	III	IV	V
CaO. . .	2 ^{gr} ,588	4 ^{gr} ,172	4 ^{gr} ,105	4 ^{gr} ,239	2 ^{gr} ,560
SO ⁴ Ca. .	4,963	5,345	7,316	8,226	5,769,

c'est-à-dire qu'on a les quantités suivantes de chaux et de sulfate de chaux combinées :

	I	II	III	IV	V
CaO. . .	2 ^{gr} ,011	2 ^{gr} ,750	3 ^{gr} ,419	4 ^{gr} ,293	2 ^{gr} ,256
SO ⁴ Ca. .	3,894	4,545	6,860	9,089	5,385,

ce qui, calculé en molécules, donne

		CaO	SO ⁴ Ca
I	3SiO ² . Al ² O ³ fixent.	7,4	5,9
II	2SiO ² . Al ² O ³ —	6	4,1
III	SiO ² . Al ² O ³ —	4,6	3,8
IV	$\frac{1}{2}$ SiO ² . Al ² O ³ —	3,9	3,4
V	$\frac{1}{3}$ SiO ² . Al ² O ³ —	3,5	3,3.

Il est impossible d'expliquer ces résultats si l'on suppose qu'il se forme simplement un mélange de silicate et de sulfo-aluminate de chaux ; il existe donc bien un sulfo-silico-aluminate de chaux, dont il reste à fixer la constitution et à décrire un procédé de préparation rapide.

§ 5. — **Expériences définitives.** — Les expériences préliminaires montrent que, dans le sulfo-silico-aluminate de chaux, le rapport de la silice à l'alumine est au moins égal, et peut être supérieur, à 3SiO^2 pour $1\text{Al}^2\text{O}^3$. J'ai déterminé les quantités de chaux et de sulfate de chaux fixées par

VI	$5\text{SiO}^2 . \text{Al}^2\text{O}^3$,
VII	$4\text{SiO}^2 . \text{Al}^2\text{O}^3$,

en opérant ainsi :

Un poids connu du ciment $5\text{SiO}^2 . \text{Al}^2\text{O}^3 . 17\text{CaO}$ (additionné de sulfate d'alumine dissous pour l'expérience VII) est traité par un petit excès d'acide sulfurique dans un litre d'eau ; une fois l'attaque terminée, après 48^h environ, on ajoute de la chaux vive et on agite fortement ; le sulfo-silico-aluminate se dépose. J'ai opéré sur les quantités suivantes :

VI	$5\text{SiO}^2 . \text{Al}^2\text{O}^3 . 17\text{CaO}$	3 ^{gr} ,06,
	SO^3	2 ^{gr} ,52,
	Eau	1 litre,
	puis CaO	3 ^{gr} ,73 ;
VII	$5\text{SiO}^2 . \text{Al}^2\text{O}^3 . 17\text{CaO}$	1 ^{gr} ,923,
	SO^3	2 ^{gr} ,03,
	$(\text{SO}^3)_3\text{Al}^2\text{O}^3$	0 ^{gr} ,121,
	Eau	1 litre,
	puis CaO	2 ^{gr} ,936 ;

soient, dans un litre d'eau,

	SiO^2	Al^2O^3	CaO	SO^2Ca
VI	0 ^{gr} ,456	0 ^{gr} ,155	3 ^{gr} ,414	4 ^{gr} ,284
VII	0,427	0,181	2,809	3,593.

J'ai déterminé, comme dans les expériences préliminaires, les quantités de chaux et de sulfate de chaux non combinées ; j'ai obtenu

	CaO	SO^2Ca
VI	2 ^{gr} ,496	2 ^{gr} ,858,
VII	1,865	1,921,

ce qui donne, pour la chaux et le sulfate de chaux combinés,

	CaO	SO ⁴ Ca
VI.	0 ⁸⁷ ,918	1 ⁸⁷ ,426,
VII.	0,944	1,672,

soient, en molécules,

	CaO	SO ⁴ Ca
VI 5SiO ² . Al ² O ³ fixent.	10,8	6,9,
VII 4SiO ² . Al ² O ³ —	9,5	6,93 ;

ces résultats, rapprochés des expériences préliminaires, conduisent, pour le sulfo-silico-aluminate de chaux, à la formule

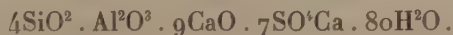


ou, si l'on veut distinguer un sulfo-silicate et un sulfo-aluminate de chaux, à la formule



Les nombres calculés, à partir de cette formule, pour les expériences préliminaires, sont en assez bon accord avec ceux obtenus, si l'on tient compte de la multiplicité des lavages nécessaires pour éliminer la chaux et le sulfate de chaux en excès ; seule l'expérience II donne un assez fort écart pour le sulfate de chaux : 4,1 molécules au lieu de 5 calculées.

Le sulfo-silico-aluminate de chaux provenant de l'expérience VII a été desséché jusqu'à poids constant sur le chlorure de calcium, puis calciné ; il a ainsi perdu 44,7 % de son poids, ce qui donne dans la formule précédente 80 molécules d'eau pour une d'alumine ; le sulfo-silico-aluminate de chaux aurait donc la composition :



Examiné au microscope, le sulfo-silico-aluminate obtenu dans l'expérience VII ne présente pas de formes géométriques nettes ; il est néanmoins cristallisé, car il est très fortement biréfringent, ce qui le distingue des silicate, aluminates, et sulfo-aluminate de chaux.

§ 6. — **Action des solutions de chaux et de sulfate de chaux sur le sulfo-silico-aluminate de chaux.** — Placé dans l'eau, le sulfo-silico-aluminate de chaux se décompose jusqu'à ce qu'il y ait en solution, en grammes par litre,

$$\begin{aligned}\text{CaO} &= 0^{\text{gr}},078, \\ \text{SO}^4\text{Ca} &= 0^{\text{gr}},080, \\ \text{Al}^3\text{O}^3 &= 0.\end{aligned}$$

Comme pour le sulfo-aluminate, j'ai déterminé, pour le sulfo-silico-aluminate de chaux, les quantités de chaux qui se dissolvent dans les solutions à différentes teneurs en sulfate de chaux et les quantités de sulfate de chaux qui se dissolvent dans les solutions de chaux. Voici les résultats obtenus :

Grammes par litre en solution.			
SO ⁴ Ca	CaO	CaO	SO ⁴ Ca
2 ^{gr} ,09	0 ^{gr} ,02	1 ^{gr} ,3	0 ^{gr}
0,50	0,028	0,59	traces
0,30	0,04	0,31	0,014
0,16	0,048	0,17	0,03
0,080	0,078	0,078	0,080

Ces résultats sont représentés figure 2, où a été ajoutée la courbe relative au sulfo-aluminate.

La courbe du sulfo-silico-aluminate de chaux est tout entière à droite de la courbe du sulfo-aluminate. Le sulfo-silico-aluminate est le plus décomposable des deux ; il ne peut se former que si la chaux et le sulfate de chaux sont tous deux à la fois en excès, condition qui n'est pratiquement jamais réalisée dans les ciments durcis.

Les deux courbes de la figure sont extrêmement voisines ; néanmoins, dans l'eau distillée, le sulfo-aluminate et le sulfo-silico-aluminate ont des limites de décomposition nettement différentes ; ce sont, pour le sulfo-aluminate,

$$\text{CaO} = 0^{\text{gr}},045 \quad \text{et} \quad \text{SO}^4\text{Ca} = 0^{\text{gr}},11$$

et pour le sulfo-silico-aluminate,

$$\text{CaO} = 0^{\text{gr}},078 \quad \text{et} \quad \text{SO}^4\text{Ca} = 0^{\text{gr}},080.$$

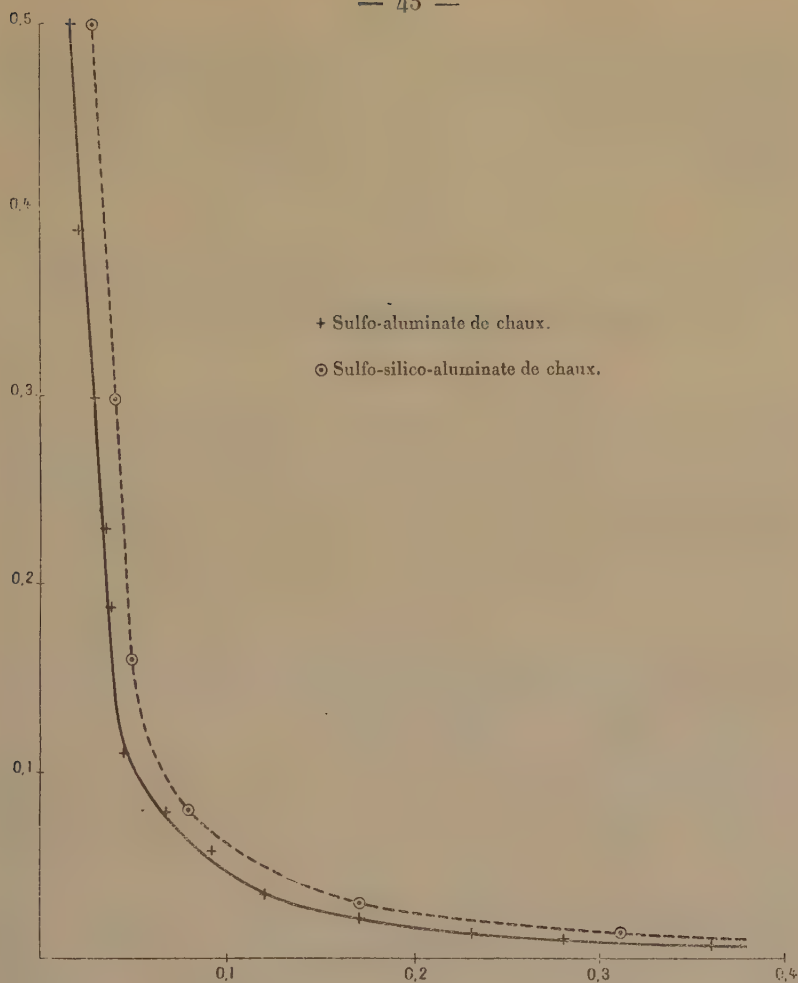


FIG. 2. — Grammes par litre en solution.

Abscisses : CaO.

Ordonnées : SO₄ Ca.

§ 7. — **Discussion des résultats obtenus et des travaux antérieurs.** — J'ai montré comment l'existence du sulfo-silico-aluminate de chaux permettait d'interpréter les expériences de Deval sur la fixation du sulfate de chaux par les ciments. Il y a cependant une difficulté que je n'ai pas réussi à lever. Deval n'a pas obtenu à une température supérieure à 45° la fixation du sulfate de chaux corres-

pendant à la formation du sulfo-silico-aluminate; il semble donc que ce sel doive se décomposer à cette température. La décomposition, si elle a lieu, est extrêmement lente et je n'ai pas réussi à la mettre en évidence; même à 100°, après 4^h, le sulfo-silico-aluminate (5^{gr} environ) ne laisse dissoudre que 0^{gr},12 de CaO par litre.

CHAPITRE V

ACTION DES SOLUTIONS DILUÉES DE CHLORURE DE SODIUM SUR LES SELS PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS

§ 1. — Action d'une solution à 3 % de NaCl sur les aluminates de calcium anhydres. — J'ai agité, dans un litre d'une solution à 3 % de NaCl, 10^{gr} de ciment fondu dont l'aluminate Al²O³. CaO est le constituant principal ; de temps à autre une partie du liquide était filtrée, dans laquelle étaient dosées la chaux et l'alumine dissoutes. Je donne, en regard, les résultats obtenus en agitant 10^{gr} de ciment fondu dans un litre d'eau distillée.

TEMPS	GRAMMES PAR LITRE EN SOLUTION SALÉE		GRAMMES PAR LITRE EN EAU DISTILLÉE	
	CaO	Al ² O ³	CaO	Al ² O ³
10 minutes.	0,13	0,27	0,15	0,48
1/2 heure.	0,24	0,56	0,31	0,93
1 —	0,36	0,88	0,47	1,26
5 —	0,53	1,30	0,73	2,18
8 —	0,64	1,82	0,78	2,21
24 —	0,71	1,96	0,77	2,20
30 —	0,76	2,10	0,57	1,47
3 jours.. . . .	0,79	2,27	0,34	0,71
4 —	0,84	2,48	non dosés	
5 —	0,87	2,67		
6 —	0,67	1,36		
1 semaine.. . . .	0,60	1,36	0,30	0,47
2 —	0,55	1,29	0,25	0,40
1 mois.	0,40	0,85	0,20	0,35

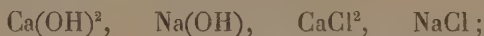
Comme on le voit, la chaux et l'alumine se dissolvent plus vite dans l'eau distillée ; le maximum de sursaturation est atteint entre 8 et 24 heures. Dans la solution de NaCl, ce maximum n'est atteint qu'entre

le 5^e et le 6^e jour, mais il est plus élevé et la sursaturation diminue beaucoup plus lentement. La persistance de la sursaturation, dans la solution salée, explique que M. Rebuffat (Historique, § 7) ait cru à une action désagrégeante sur les aluminates de chaux; après quatre jours il y a plus de 3^{gr},5 de matière en solution par litre et M. Rebuffat opérait sur 1^{gr} de substance placé dans 200 cm³ de solution.

§ 2. — Action des solutions de NaCl sur les sels hydratés précédemment étudiés. — Ce sont surtout les solutions de concentration voisines de 3 % qu'il est intéressant d'étudier, car elles représentent la concentration moyenne de l'eau de mer en chlorure de sodium.

Le chlorure de sodium, par échanges partiels de sa base, avec la chaux ou avec les silicate et aluminates de chaux tend à donner de la soude caustique et des silicates et aluminates de soude tous très solubles, alors que les composés calcaires correspondants sont très peu solubles; en fait, comme les lois de Berthollet s'appliquent aux liants hydrauliques (¹), il n'y a pas de réaction de ce genre.

En présence de la chaux dissoute, il s'établit, avec le chlorure de sodium, un équilibre entre les quatre corps



pratiquement on a une augmentation d'alcalinité de la liqueur baignant les composés calcaires, ce qui indique un léger accroissement de la solubilité de ces composés.

De plus, si la concentration en NaCl est suffisante, le chlorure de calcium ainsi formé peut se combiner aux aluminates de chaux et donner un chloro-aluminate de chaux moins décomposable que les aluminates, dans les solutions salées considérées.

Dans les expériences qui suivent, c'est l'alcalinité de la liqueur qui est traduite en grammes par litre de CaO. Une partie de cette alcalinité peut être attribuée à la soude, mais comme il y a en solution une quantité équivalente de chlorure de calcium, le dosage volumétrique donne finalement la quantité totale de chaux dissoute à l'état de chaux vive ou de chlorure de calcium.

(¹) H. Le Chatelier. Observations préliminaires au sujet de la décomposition des ciments à la mer. *Annales des Ponts et Chaussées*, Mémoires, 1907, 2, p. 36.

Le chlorure de sodium employé dans ces expériences était le chlorure de sodium pur pour analyse du commerce.

§ 3. — **Action des solutions diluées de NaCl sur la chaux éteinte.** — Quand on dissout la chaux dans l'eau distillée, il y a saturation dès qu'il y a 1^{er},33 de CaO en solution par litre. Dans les solutions diluées de NaCl, il se dissout un peu plus de chaux ; j'ai obtenu, par acidimétrie, les résultats suivants :

NaCl pour 100.	CaO grammes par litre en solution.
0	1,33
1	1,56
2	1,69
3	1,75
4	1,75
5	1,74

§ 4. — **Augmentation des limites de décomposition dans la solution à 3 % de NaCl.** — La solution à 3 % de NaCl a sur le silicate $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfo-aluminate et le sulfo-silico-aluminate de chaux une action marquée qui se traduit par une augmentation des limites de décomposition de ces sels. Ces limites ont été déterminées en présence d'un excès des sels étudiés dans un litre d'une solution à 3 % de NaCl. Je donne en regard les limites de décomposition dans l'eau pure et dans la solution salée. Voici les résultats obtenus par dosage volumétrique :

SEL ÉTUDIÉ	MATIÈRES DISSOUTES	GRAMMES PAR LITRE EN SOLUTION	
		EAU DISTILLÉE	SOLUTION A 3 POUR 100 de NaCl
Silicate de chaux.	CaO	0,052	0,14
Aluminate bicalcique.	CaO	0,16	0,18
	Al_2O_3	0,05	0,10
Sulfo-aluminate de chaux.	CaO	0,045	0,112
	SO^4Ca	0,11	0,30
	Al_2O_3	0	0,07
Sulfo-silico-aluminate de chaux.	CaO	0,078	0,22
	SO^4Ca	0,080	0,14
	Al_2O_3	0	0,05

Comme on le voit, il y a une augmentation très nette de la solubilité de ces composés en présence du chlorure de sodium, mais il n'y a pas décomposition totale ni pour l'aluminate bicalcique, ni pour le sulfo-aluminate, contrairement aux résultats de M. Rebuffat mentionnés dans l'Histoire, § 7 et 8.

Dans une solution à 5 % de NaCl, les limites de décomposition des silicate, sulfo-aluminate et sulfo-silico-aluminate de chaux sont encore légèrement augmentées ; l'action d'une telle solution sur les aluminates de chaux hydratés est toute différente et donne lieu à la formation d'un composé nouveau : un chloro-aluminate de chaux.

§ 5. — **Action des solutions diluées de NaCl sur l'aluminate tétracalcique hydraté.** — L'aluminate tétracalcique était préparé de la manière suivante : 10^{gr} de ciment fondu étaient agités pendant 4 ou 5 heures dans un litre d'eau distillée ; la solution rapidement filtrée sous pression réduite renferme environ 1^{gr},5 d'Al²O³ et 0^{gr},7 de CaO. On ajoute à la solution un excès de chaux vive, 4^{gr} environ ; l'aluminate tétracalcique se dépose ; il n'y a plus alors qu'à enlever l'excès de chaux par dissolution jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que 1^{gr},08 de CaO par litre en solution.

On ajoute alors à la solution la quantité voulue de NaCl et après 24^h on dose volumétriquement la quantité de CaO en solution par litre ; on constate que, par la suite, cette quantité ne varie pas et qu'il n'y a pas d'alumine en solution.

Voici les résultats obtenus :

NaCl pour 100.	CaO grammes par litre en solution.
0	1,08
1	1,38
2	1,60
3	1,80

Ces résultats sont représentés par la courbe en trait plein fig. 3, et ils sont rapprochés des résultats, relatifs à la chaux éteinte, mentionnés au § 3.

Pour les concentrations en NaCl inférieures à 3 %, l'aluminate tétracalcique n'est pas décomposé, sa limite de décomposition étant inférieure à la solubilité de la chaux. Pour la solution à 3 %, la limite de décom-

position est un peu supérieure à la solubilité de la chaux ; l'aluminat est complètement décomposé suivant la réaction

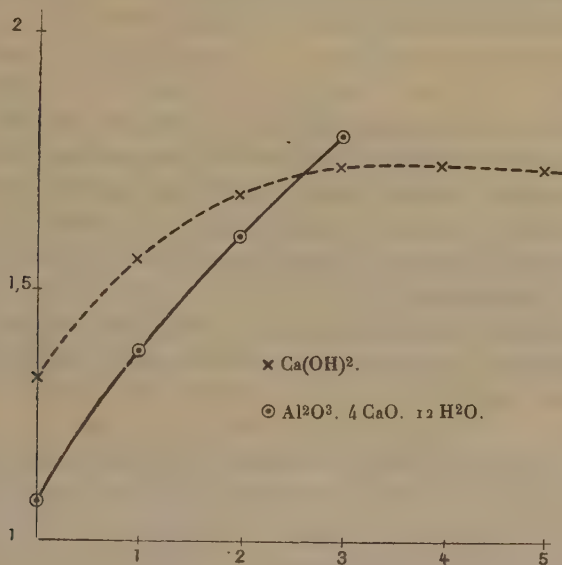
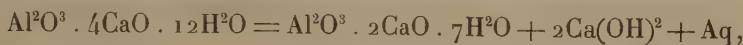


FIG. 3. — Grammes par litre en solution.

Abscisses : NaCl %.

Ordonnées : CaO.

car si l'on remplace la solution par un égal volume d'une solution à 3 % de NaCl, au début, la solution reste saturée en chaux, puis le titre de la solution décroît proportionnellement aux volumes de liquide remplacés, jusqu'à ce que ce titre soit égal à la limite de décomposition de l'aluminat bicalcique dans la solution à 3 % de NaCl, moment à partir duquel de nouvelles additions de solution ne changent plus le titre en CaO de la solution. On peut aussi, en plaçant l'aluminat tétracalcique dans une solution à 3 % de NaCl et observant de temps à autre au microscope une goutte du liquide agité, constater la formation progressive de lamelles hexagonales d'aluminat bicalcique.

Ainsi, dans une solution à 3 % de NaCl l'aluminat bicalcique est le seul stable.

§ 6. — Action d'une solution à 5 % de NaCl sur l'alumi-

nate tétracalcique hydraté. — Si on ajoute 50^{gr} de NaCl au litre de solution renfermant 1^{gr},08 de CaO et dans lequel l'aluminate est en suspension, les résultats observés sont tous différents. Le titre en CaO de la solution passe de 1^{gr},08 à 1^{gr},3 par litre et se maintient à cette valeur ; on peut d'ailleurs obtenir d'autres valeurs s'il y a plus ou moins d'aluminate en expérience. Avec des quantités d'aluminate correspondant à 1^{gr},5 d'Al²O³ environ, la solution ne se sature pas en chaux ; de plus si l'on remplace un certain volume de solution par un égal volume d'une solution à 5 % de NaCl on constate que le titre en CaO de la liqueur décroît proportionnellement aux volumes remplacés jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que 0^{gr},22 de CaO en solution ; à partir de ce moment, de nouveaux lavages, avec une solution à 5 % de NaCl, laissent le titre constant.

Voici le détail d'une expérience : à un litre de solution dans laquelle l'aluminate est en suspension et qui renferme 1^{gr},08 de CaO dissoute, on ajoute 50^{gr} de NaCl :

Temps après l'addition de NaCl.	CaO grammes par litre en solution (alcalinité).
0	1,08
5 minutes	1,28
1/2 heure	1,30
7 jours	1,30

Après dépôt, on enlève un volume connu de solution que l'on remplace par un égal volume d'une solution à 5 % de NaCl ; la chaux dissoute est dosée après 24^h et ne change pas si l'on prolonge l'expérience :

Volumes de solution remplacés en centimètres cubes.	Grammes par litres en solution.	
	CaO.	Al ² O ³
0	1,30	0
200	1,10	0
100	0,97	0
100	0,87	0
500	0,43	0
500	0,22	traces
500	0,22	0,1 environ
500	0,22	0,1

En continuant les lavages, on arrive à enlever toute la chaux et il ne reste plus en suspension qu'une petite quantité d'alumine.

On met ainsi en évidence l'existence d'un nouveau composé qui, dans une solution à 5 % de NaCl, est décomposé jusqu'à ce qu'il y ait en solution 0^{gr},22 de CaO et 0^{gr},1 d'Al²O³ par litre. Ce sel est un chloro-aluminate de chaux.

§ 7. — **Chloro-aluminate de calcium.** — Le chloro-aluminate a été préparé de la manière suivante : 10^{gr} de ciment fondu ont été agités pendant 4^h dans un litre d'eau ; à la solution rapidement filtrée sous pression réduite, on a ajouté 50^{gr} de NaCl et, après dissolution, 4^{gr} environ de CaO, dont l'extinction a été immédiate ; le chloro-aluminate s'est déposé peu à peu. La chaux en excès a été enlevée par dissolution dans une solution à 5 % de NaCl jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que 0^{gr},4 de CaO dissoute dans un litre de liqueur. On est sûr alors que toute la chaux non combinée est dissoute et que le chloro-aluminate n'est pas décomposé, même partiellement.

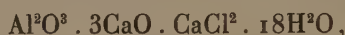
Le chloro-aluminate filtré et fortement pressé entre papiers filtres, jusqu'à ce qu'il n'abandonne plus d'eau à ceux-ci, retient un peu de chlorure de sodium qu'on ne peut enlever par lavages à l'eau qui décomposerait partiellement le chloro-aluminate. On peut éliminer le chlorure de sodium en lavant le chloro-aluminate avec une solution à 4 % de CaCl² et le pressant ensuite entre papiers filtres. J'ai reconnu en effet que l'on pouvait obtenir le même chloro-aluminate en remplaçant dans la préparation précédemment décrite le chlorure de sodium par le chlorure de calcium.

Le chloro-aluminate lavé avec une solution à 4 % de CaCl² et fortement pressé entre papiers filtres perd environ 5 % de son poids quand on le place sur du chlorure de calcium anhydre, c'est-à-dire qu'il retient 5 % environ de son poids de la solution à 4 % de CaCl², soit 0,2 % environ de CaCl², quantité que l'on peut négliger.

Desséché jusqu'à poids constant sur le chlorure de calcium, le chloro-aluminate a été analysé : un poids connu est dissous dans l'acide azotique, exempt d'HCl, le chlore est précipité par l'azotate d'argent ; le chlorure d'argent est filtré et pesé suivant les méthodes classiques. Dans la liqueur filtrée l'excès d'argent est précipité par HCl. Après filtration, l'alumine est précipitée par l'ammoniaque, puis la chaux par l'oxalate d'ammonium ; la solution filtrée ne doit laisser aucun résidu

après évaporation et calcination. L'eau est dosée par différence, car le chloro-aluminate perd du chlore à la calcination ; il faut pour le calcul tenir compte de ce qu'une partie de la chaux est à l'état de chlorure de calcium.

Le chloro-aluminate a la composition



comme le montre le tableau suivant :

	Trouvé.	Calculé.
Al^2O^3	14,3	14,4
CaO	32,0	31,5
Cl	10,8	10,7
H^2O (diff.)	45,2	45,6
O correspondant à Cl	— 2,3	— 2,2
	100,0	100,0

Examiné au microscope polarisant, ce sel apparaît en cristaux microscopiques, fortement biréfringents, isolés ou groupés en épis.

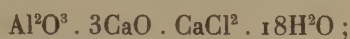
Il est décomposé par l'eau. Dans une solution à 5 % de NaCl , la décomposition s'arrête dès qu'il y a en solution par litre 0^{gr},22 de CaO et 0^{gr},1 d' Al^2O^3 . Dans une solution à 4 % de CaCl^2 , le chloro-aluminate est beaucoup moins décomposable : il ne laisse dissoudre que 0^{gr},05 environ de CaO par litre et pas d'alumine.

§ 8. — **Action d'une solution à 5 % de NaCl sur l'aluminate bicalcique hydraté.** — Environ 2^{gr} d'aluminate $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ ont été placés dans 500^{cm}3 d'une solution à 5 % de NaCl ; la liqueur devient assez fortement alcaline sans qu'il y ait de la chaux en solution ; l'alcalinité est donc due à la soude mise en liberté par la formation du chloro-aluminate. Après 5 jours, avec les quantités sur lesquelles j'ai opéré, on trouve 0^{gr},4 de soude (Na^2O alcalinité) et 0^{gr},5 d' Al^2O^3 en solution par litre. L'alumine mise en liberté par la réaction reste en solution à cause de la soude.

En remplaçant la solution par une solution à 5 % de NaCl , le titre devient 0^{gr},22 de CaO et 0^{gr},1 d' Al^2O^3 par litre et se fixe à cette valeur ; c'est donc bien le chloro-aluminate qui s'est formé. On peut d'ailleurs suivre au microscope la transformation progressive des lamelles hexa-

gonales d'aluminate en cristaux microscopiques fortement biréfringents de chloro-aluminate.

Dans une solution à 5 % de NaCl ou de CaCl², les aluminates de chaux se transforment en chloro-aluminate de chaux :

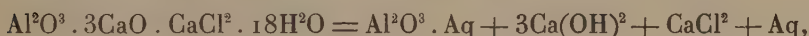


l'aluminate bicalcique avec mise en liberté d'alumine.

§ 9. — Réactions d'équilibre entre le chloro-aluminate de calcium et les solutions de chaux et de chlorure de calcium. — Le chloro-aluminate de calcium est décomposé par l'eau ; à la température ordinaire, la décomposition s'arrête dès qu'il y a en solution par litre,



La décomposition se fait donc suivant la réaction



la quantité de chaux en solution restant trop faible pour que l'aluminate bicalcique puisse se former.

J'ai déterminé les quantités de chaux que le chloro-aluminate abandonne aux solutions de CaCl² de concentrations diverses et les quantités de CaCl² qu'il abandonne aux solutions de chaux.

Le chloro-aluminate n'abandonne que très peu de chaux aux solutions de CaCl², comme on peut s'en rendre compte par les résultats suivants :

Grammes par litre en solution.			
CaCl ²	CaO	CaCl ²	CaO
40 ^{gr}	0 ^{gr} , 04	0 ^{gr} , 49	0 ^{gr} , 123
12	0, 05	0, 30	0, 14
5, 8	0, 06	0, 16	0, 15
1, 6	0, 087	0, 10	0, 16
0, 87	0, 104		

Dans les solutions de chaux, suivant qu'il y a plus ou moins de

1^{er},08 de CaO par litre, les quantités de CaCl² qui se dissolvent sont plus ou moins fortes :

Grammes par litre en solution.			
CaO	CaCl ²	CaO	CaCl ²
1,34	0,20	1,08	0,065
1,29	0,16	0,78	0,07
1,24	0,13	0,45	0,08
1,08	0,065	0,16	0,1

Ces résultats, tous relatifs à la température ordinaire, sont représentés graphiquement figure 4.

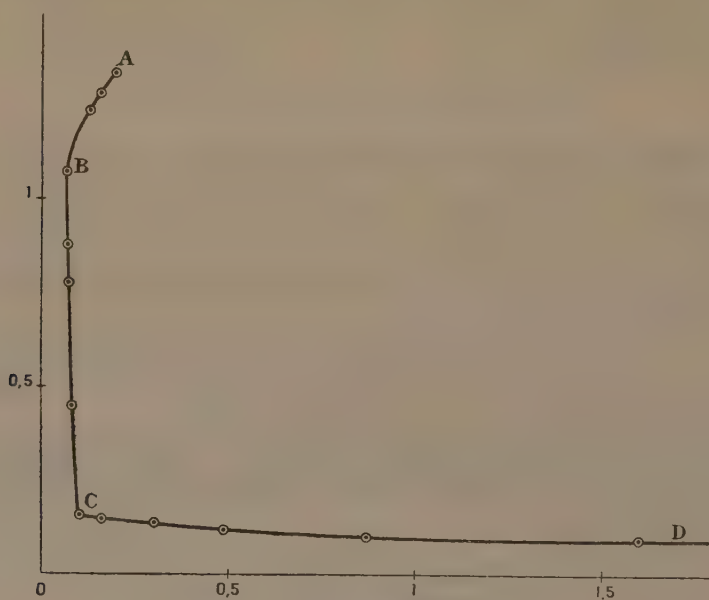


FIG. 4. — Grammes par litre en solution.

Abcisses : CaCl².

Ordonnées : CaO.

On a, comme on le voit, trois branches de courbes AB, BC et CD. Comme ce sont des courbes isothermes, elles sont figuratives de systèmes bivariants ; leurs points de rencontres sont figuratifs de systèmes univariants.

légèrement à l'eau de chaux et l'a analysé; le résultat de cette analyse correspond sensiblement à la formule donnée plus haut.

Cette manière d'opérer soulève plusieurs critiques. D'abord le chloro-aluminate se forme dans une solution très diluée de CaCl^2 , moins de 0,1 %; dans une telle solution la formation intégrale du chloro-aluminate peut être assez lente. Ensuite M. Poirson a lavé le chloro-aluminate à l'eau de chaux et il reconnaît lui-même que le chloro-aluminate abandonne à l'eau de chaux saturée 0^{gr},12 de Cl par litre (soit 0^{gr},187 de CaCl^2 , en bon accord avec la valeur de 0^{gr},2 que j'ai moi-même obtenue).

Aussi il me paraît légitime de penser que M. Poirson a analysé le chloro-aluminate partiellement décomposé et que ce sel répond bien à la formule



Antérieurement, M. G. Friedel a obtenu par voie indirecte le chloro-aluminate $\text{Al}^3\text{O}^3 . 3\text{CaO} . \text{CaCl}^2 . 10\text{H}^2\text{O}$. Ce sel se produit quand on chauffe vers 400 ou 500°, dans un tube d'acier platiné, un mélange de 10^{gr} de chlorure d'aluminium hydraté et de 6^{gr} de chaux vive. Dans ces conditions, il n'y a aucune cristallisation vers 200°; cependant il y a réaction d'après les résultats de M. Poirson.

Il semble que le chloro-aluminate de M. Friedel et celui que j'ai obtenu ne diffèrent que par le degré d'hydratation. Il y a toutefois une différence essentielle : quand on chauffe doucement le chloro-aluminate de M. Friedel sur la platine du microscope, on voit l'édifice des plages biréfringentes disparaître subitement vers 36°; en lumière parallèle toute biréfringence disparaît. Avec le chloro-aluminate que j'ai obtenu, il n'y a rien de tel; les cristaux microscopiques, fortement biréfringents à la température ordinaire, restent biréfringents quand ils sont chauffés à 36°, ou à une température supérieure, et ne manifestent aucun changement d'aspect, contrairement à ce qui a lieu pour le chloro-aluminate de M. Friedel. La différence entre les deux sels peut s'expliquer par les conditions tout à fait différentes dans lesquelles ils sont obtenus.

TROISIÈME PARTIE

APPLICATIONS A LA CHIMIE DES CEMENTS

CHAPITRE I

DÉCOMPOSITION DES CEMENTS PAR L'EAU

§ 1. — **Mode opératoire.** — L'hydratation des ciments donne naissance aux silicate, aluminates et sulfo-aluminate de chaux dont les limites de décomposition ont été déterminées précédemment. On retrouve ces limites en opérant de la manière suivante : le ciment est passé au tamis 200 et encore pulvérisé au mortier d'agate. On en met environ 5^{gr} dans 200^{cm³} d'eau ; pendant les premiers jours, les flacons sont continuellement agités pour éviter l'adhérence du ciment au verre, puis on laisse l'hydratation se poursuivre pendant quelques mois.

Après cinq mois, estimant l'hydratation terminée, j'ai commencé les déterminations ; après dépôt du ciment, 50^{cm³} de la solution étaient décantés pour le dosage de la chaux dissoute ; cette opération était recommencée trois fois à intervalles plus ou moins éloignés, après quoi les 150^{cm³} de solution enlevée étaient remplacés par de l'eau distillée et la même opération était renouvelée jusqu'à dissolution de toute la chaux du ciment. On observe ainsi, suivant la composition du ciment étudié, les limites de décomposition des composés hydratés étudiés précédemment. Je ne donne pas le détail des dosages pour ne pas allonger inutilement ce chapitre.

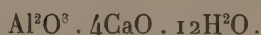
§ 2. — **Décomposition des ciments siliceux.** — Le ciment étudié était un ciment de laboratoire, de composition



Pendant les premiers jours de l'hydratation, les parois du flacon se sont tapissées de prismes hexagonaux d'hydrate de chaux. En effet, après les cinq mois d'attente, la solution était saturée en chaux, 1^{er},3 de CaO par litre. Au début, la chaux a saturé les eaux de lavage, puis la décroissance du titre en CaO a été proportionnelle aux volumes de solutions enlevés jusqu'à ce qu'on atteigne la valeur de 0^{er},052 de CaO par litre; à partir de ce moment, l'addition de nouvelles quantités d'eau n'a plus changé le titre de la solution en chaux; la valeur 0^{er},052 est la limite de décomposition du silicate $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, dont la formation est ainsi mise en évidence. Quand le silicate a été totalement décomposé, il ne s'est plus dissous de chaux dans les nouvelles eaux de lavage. La quantité de ciment en expérience était trop faible pour permettre de constater les limites de décomposition des aluminates de chaux.

J'ai obtenu des résultats analogues avec le ciment artificiel Lafarge à prise lente, qui renferme en moyenne 24 % SiO_2 , 2 % Al_2O_3 et 68 % CaO.

§ 3. — **Décomposition des ciments prompts.** — Le ciment étudié était un ciment à prise rapide, riche en alumine et sulfate de chaux. L'allure de la décomposition par l'eau a été absolument différente : il ne s'est pas déposé de cristaux sur les parois du flacon. Après cinq mois, la solution renfermait 1^{er},08 de CaO par litre, c'est-à-dire la quantité correspondant à la limite de décomposition de l'aluminate



L'addition d'eau a permis d'observer successivement les limites :

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}.$		1 ^{er} ,08	de CaO par litre.
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}.$		0,16	—
$\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}.$		0,052	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 3\text{SO}_4\text{Ca} \cdot \text{Aq}.$		0,045	—

de plus des traces d'alumine et de sulfate de chaux sont apparues dans la solution quand la teneur en chaux de la solution est tombée au-dessous de 0^{er},2 par litre.

Tous les sels dont les limites de décomposition ont été observées peuvent se former pendant l'hydratation des ciments prompts et il n'y

a pas de chaux libre dans le ciment hydraté si, comme pour le ciment étudié, la proportion d'alumine est suffisante.

§ 4. — **Décomposition du ciment fondu.** — J'ai, par la même méthode, étudié l'action de l'eau sur le ciment fondu; on admet que le ciment anhydre est composé d'une partie de silicate bicalcique pour quatre parties d'aluminate monocalcique.

Pendant les premiers jours de l'hydratation, les parois du flacon se tapissent de cristaux; examinés au microscope, ces cristaux sont constitués de petites lamelles hexagonales analogues aux lamelles d'aluminate bicalcique hydraté; l'étude de la décomposition du ciment par l'eau montre d'ailleurs qu'il se forme bien de l'aluminate bicalcique.

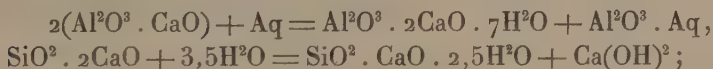
Après cinq mois la solution renferme 0^{gr},27 de CaO par litre et des traces d'alumine; la première addition d'eau abaisse ce titre à 0^{gr},16 de CaO; il y a alors 0^{gr},05 d'Al²O³ environ. Le titre de la solution se maintient à cette valeur après de nouvelles additions d'eau; cette limite correspond à l'aluminate



Quand tout l'aluminate est décomposé, on observe une nouvelle limite : 0^{gr},052 de CaO par litre, celle du silicate



Les réactions de la prise et du durcissement du ciment fondu sont donc les suivantes :



l'alumine fixe la chaux libérée par la décomposition du silicate bicalcique et comme l'aluminate est en quantité prépondérante, il doit y avoir de l'alumine libre en excès; c'est bien ce que l'on a constaté ⁽¹⁾.

§ 5. — **Décomposition des ciments de laitier.** — J'ai opéré un peu différemment : j'ai placé 50^{gr} de ciment de laitier Thomas dans un litre d'eau; le flacon était énergiquement agité et, de temps à

(1) J. Bied. Les ciments à haute teneur en alumine. *Bull. Soc. Enc. Ind. Nat.*, Janvier 1923, p. 40.

autre, une portion de la liqueur était filtrée pour doser la chaux en solution. Voici les résultats obtenus :

Temps.	CaO grammes par litre en solution.
10 minutes	1,34
1 heure	1,36
8 heures	1,32
24 —	1,24
30 —	1,15
2 jours	1,10
3 —	1,08
2 semaines	1,08

il n'y avait pas d'alumine en solution.

On voit qu'au début il y a seulement dissolution de la chaux grasse ajoutée au laitier granulé ; peu à peu cette chaux se combine au laitier et l'on voit qu'il se forme de l'aluminate tétracalcique



Cela fait, j'ai laissé l'hydratation se poursuivre pendant cinq mois, puis j'ai étudié la décomposition par l'eau comme pour les autres ciments. J'ai ainsi reconnu les limites de décomposition des sels :

$\text{Al}^2\text{O}^3 . 4\text{CaO} . 12\text{H}^2\text{O} .$	1 ^{er} ,08	de CaO par litre.
$\text{Al}^2\text{O}^3 . 2\text{CaO} . 7\text{H}^2\text{O} .$	0,16	—
$\text{SiO}^2 . \text{CaO} . 2,5\text{H}^2\text{O} .$	0,052	—

ces trois sels se forment donc pendant la prise des ciments de laitier

CHAPITRE II

EFFETS DES ADDITIONS DE CHAUX GRASSE AUX CEMENTS

Il est nécessaire de préciser la nature des aluminates de calcium présents dans les ciments anhydres si l'on veut expliquer les anomalies que présente la prise de ceux-ci quand on leur ajoute de la chaux grasse.

§ 1. — **Additions de chaux grasse aux ciments prompts.** — Les ciments prompts anhydres renferment de l'aluminate tricalcique, comme l'ont montré les travaux de M. Le Chatelier confirmés récemment par les chimistes du Geophysical Laboratory. Quand on gâche un ciment prompt, il se dissout de la chaux, de l'alumine et du sulfate de chaux ; la prise rapide est due à la cristallisation subséquente de l'aluminate tétracalcique et du sulfo-aluminate de chaux.

Quand on ajoute de la chaux grasse au ciment, la dissolution de la chaux ralentit la dissolution de l'aluminate tricalcique ; l'aluminate hydraté se forme lentement et la prise est retardée (Candlot). On observe les mêmes phénomènes si l'on emploie au lieu de ciment prompt l'aluminate tricalcique pur⁽¹⁾.

Au contraire, avec les ciments à haute teneur en alumine on observe des phénomènes absolument différents.

§ 2. — **Additions de chaux grasse au ciment fondu.** — Le ciment fondu est un ciment à prise lente (début 2 à 3 h, fin 6 à 7 h) ; l'aluminate monocalcique est le constituant principal du ciment anhydre. Au moment du gâchage il se dissout des quantités importantes d'alumine et de chaux (V. 2^e partie, chap. v, § 1). L'addition de chaux

(1) P.-H. Bates, Cementing qualities of the calcium aluminates. *Technologic Papers of the Bureau of Standards*, n° 197, p. 7.

au ciment fondu accélère la prise dans une telle proportion qu'elle rend le ciment inutilisable ; on obtient un produit qui fait prise instantanément et qui, par suite, perd toute résistance, la prise étant détruite par le gâchage. Pour me rendre compte de la nature de la réaction, j'ai agité, dans un litre de lait de chaux, renfermant 2^{gr} de CaO, 10^{gr} de ciment fondu ; de temps à autre j'ai dosé l'alumine et la chaux dissoute. Voici les résultats obtenus :

Temps.	Grammes par litre en solution.	
	CaO	Al ² O ³
Avant l'addition du ciment.	1,30	0
Après 2 minutes.	1,09	0
— 10 minutes.	1,08	0
— 1 heure.	0,78	0,095
— 2 heures 1/2.	0,56	0,200

La quantité de chaux dissoute tombe immédiatement de 1^{gr},3 à 1^{gr},08 ; cette valeur montre que c'est l'aluminate tétracalcique qui se forme ; de plus, on voit que l'alumine n'apparaît dans la solution que lorsque la quantité de chaux dissoute est inférieure à 1^{gr},08 par litre. Ainsi, la formation initiale d'aluminate tétracalcique ayant lieu sans qu'il y ait dissolution préalable d'alumine, il est naturel de supposer que l'aluminate anhydre fixe directement la chaux sans se dissoudre auparavant.

S'il en est ainsi, les additions, au ciment fondu, de chaux ou ciments calcaires ne peuvent donner que des produits de résistance mécanique très médiocre. En effet, la prise et le durcissement des liants hydrauliques sont dus essentiellement à la formation d'une solution sursaturée et cristallisation subséquente de sels hydratés peu solubles ; c'est par exemple le cas du ciment fondu. Si l'eau se combine directement avec le sel anhydre, sans le dissoudre au préalable, on n'a que des produits hydrauliques médiocres, par exemple les chaux maigres anhydres ou la magnésie calcinée vers 700° qui font prise avec l'eau froide. Dans ces deux derniers cas d'ailleurs, l'extinction de la chaux ou de la magnésie amène peu à peu la désagrégation de la masse solidifiée.

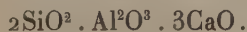
Il en est de même du ciment fondu qui se combine directement au lait de chaux sans se dissoudre au préalable ; mais dans ce cas les forces

de désagrégation sont extrêmement faibles. On peut conserver plus d'un an dans l'eau de chaux des briquettes obtenues en gâchant un mélange de 50 % de ciment fondu et de 50 % de chaux grasse. C'est l'hydratation du silicate qui empêche vraisemblablement la désagrégation de la briquette. Les forces de désagrégation peuvent néanmoins être mises en évidence : il suffit de gâcher un mélange, par parties égales, de chaux grasse et d'aluminate anhydre pur (j'ai employé l'aluminate $3\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{CaO}$) ; une briquette ainsi préparée a pu être démoulée après 24 h, mais après dix jours de séjour dans l'eau, elle est complètement tombée en poussière, de fines fentes apparaissant déjà après trois jours à la surface de la briquette.

Cette expérience paraît donner l'explication de l'insuccès des nombreuses tentatives d'addition, au ciment fondu, de chaux grasse ou des ciments ordinaires, qui agissent par leur chaux mise en liberté au moment du gâchage.

§ 3. — Additions de chaux grasse aux laitiers granulés. —

On a vu (3^e partie, chap. I, § 5) que pendant la prise du ciment de laitier, la chaux grasse était fixée peu à peu jusqu'à ce qu'il n'y ait plus en solution que 1^{er},08 de CaO par litre et cela sans qu'il entre de l'alumine en solution ; autrement dit, le laitier granulé se combine au lait de chaux sans se dissoudre au préalable. D'après ce qui précède, la formation d'aluminate tétracalcique à partir du laitier anhydre doit donner naissance à des forces de désagrégation ; le durcissement du ciment de laitier serait dû alors uniquement à l'hydratation du silicate de chaux. Si le laitier renferme trop peu d'alumine, il est inerte et ne fait pas prise ; s'il en renferme trop, les forces de désagrégation dues à la formation de l'aluminate peuvent entraver le durcissement dû à l'hydratation du silicate ; il doit donc y avoir pour le laitier une proportion optima d'alumine ; l'expérience montre que cette proportion optima est voisine de celle donnée par la formule



Tetmayer admettait que la tendance du ciment de laitier au fendillement croît avec le rapport de l'alumine à la silice et que les meilleurs résultats s'obtiennent avec un rapport de 0,5 environ de l'alumine à la

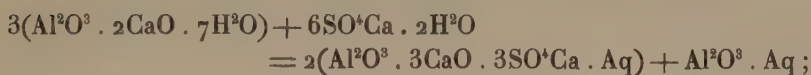
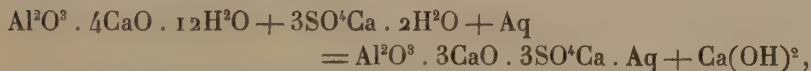
silice. Prost⁽¹⁾ a montré que l'on pouvait dépasser notablement cette valeur, mais il est bien évident que pour des proportions d'alumine beaucoup plus fortes, les laitiers obtenus ne sont autres que des ciments à haute teneur en alumine qui, par addition de chaux grasse, perdent leurs propriétés hydrauliques. Il y a donc certainement une proportion optima d'alumine pour les laitiers destinés à la préparation des ciments de laitier.

(1) Note sur la fabrication et les propriétés des ciments de laitier. *Annales des Mines*, 8^e série, t. XVI, 1889, p. 169 et 173.

CHAPITRE III

ACTION CHIMIQUE DES EAUX SULFATÉES SUR LES CIMENTS

§ 1. — **Action du sulfate de chaux sur les aluminates de chaux.** — On a vu (2^e partie, chap. II) que l'action du sulfate de chaux dissous sur les aluminates de chaux se traduisait par les réactions



c'est à ces réactions qu'il faut attribuer l'action des eaux sulfatées sur les ciments alumineux.

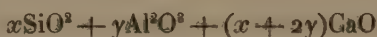
Les mortiers de ciments riches à la fois en chaux et alumine gonflent et augmentent de volume, souvent d'une façon considérable, sous l'action des eaux sulfatées. C'est à la réaction du sulfate de chaux sur l'aluminate tétracalcique que l'on doit attribuer cet effet.

Au contraire, si le ciment est très riche en alumine et pauvre en chaux — comme le ciment fondu par exemple — le sulfate de chaux réagit sur l'aluminate bicalcique; dans ce cas le mortier n'accuse ni altération, ni diminution de résistance mécanique.

Quand on gâche un mélange par parties égales de ciment fondu et de chaux grasse, on a un mortier dont la prise est due à la formation de l'aluminate tétracalcique; à la vérité, ce mortier est très peu résistant, mais il se conserve inaltéré dans l'eau de chaux; si l'on en place une brique dans une solution saturée de sulfate de chaux, on voit apparaître, au bout d'une huitaine de jours, de larges fentes à la surface de la brique; peu à peu ces fentes s'élargissent, les morceaux de la brique s'écartent les uns des autres et au bout d'un mois environ, la brique est complètement désagrégée.

Tous les travaux expérimentaux sur la désagrégation des ciments alumineux ont montré que la décomposition est d'autant plus nette que l'alumine du ciment se trouve en plus grande quantité, en présence d'un plus grand excès de chaux ⁽¹⁾. Tout cela montre que la présence de l'aluminate tétracalcique dans le ciment durci est néfaste, tandis que la présence de l'aluminate bicalcique est inoffensive.

On voit qu'on n'aura pas à redouter l'action du sulfate de chaux sur les ciments s'il n'y a pas d'aluminate tétracalcique dans le ciment hydraté. Un ciment qui renferme une quantité de chaux inférieure à celle indiquée par la formule



donnera en s'hydratant les composés



sans aluminate tétracalcique. La formule précédente représente à peu près exactement les ciments dont l'indice d'hydraulicité, c'est-à-dire le quotient

$$\frac{\text{SiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3}{\text{CaO}}$$

est égal à l'unité. On voit donc que les ciments dont l'indice est égal ou supérieur à l'unité ne seront pas décomposés par le sulfate de chaux. On retrouve ainsi un résultat énoncé déjà par Vicat ⁽²⁾.

§ 2. — Analyse du mécanisme de l'action du sulfate de chaux. — Il est possible d'aller plus loin dans l'étude de l'action du sulfate de chaux sur les aluminates de calcium et d'analyser le mécanisme même de cette action, c'est-à-dire de rattacher à un principe plus général la différence de comportement des aluminates bi et tétracalciques.

Ce principe, qui a déjà été utilisé au chapitre précédent, est le sui-

⁽¹⁾ Voir à ce sujet : H. Le Chatelier, Observations préliminaires au sujet de la décomposition des ciments à la mer. *Ann. des Ponts et Chaussées. Mémoires*, 1907, 2, p. 57.

⁽²⁾ D'après J. Bied, Les ciments à haute teneur en alumine. *Bull. Soc. Enc. Ind. Nat.* Janvier 1923, p. 33.

vant : les composés hydratés se formant aux dépens de sels dissous ne provoquent pas de changement du volume apparent du mortier ; les composés hydratés se formant aux dépens de sels solides développent des forces de désagréation et font gonfler le mortier.

L'aluminate tétracalcique est décomposé par l'eau jusqu'à ce qu'il y ait en solution $1^{\text{er}},08$ de CaO par litre, mais il ne se dissout pas d'alumine ; dans ce cas, le sulfate de chaux réagit sur l'aluminate solide. L'aluminate bicalcique est décomposé par l'eau jusqu'à ce qu'il y ait en solution $0^{\text{er}},16$ de CaO et $0^{\text{er}},05$ d' Al_2O_3 ; par l'action du sulfate de chaux, le sulfo-aluminate se forme aux dépens de la chaux et de l'alumine dissoutes dans l'eau qui imbibe le mortier ; le sulfo-aluminate cristallise et de nouvelles quantités de chaux et d'alumine entrent en solution.

Toutefois, même dans ce dernier cas, la formation du sulfo-aluminate donne naissance à des forces de désagréation, mais extrêmement faibles. On peut s'en rendre compte de la manière suivante : du ciment fondu complètement hydraté est aggloméré avec 50 % de son poids de sulfate de chaux hydraté ; on confectionne avec cette pâte sèche des briquettes, sans comprimer, que l'on place sur des papiers filtres maintenus humides et à l'abri de l'acide carbonique de l'air ; après trois jours les briquettes doublent de volume, mais ce volume ne change plus par la suite. Les mêmes briquettes agglomérées sous une pression de vingt kilogrammes environ par centimètre carré et traitées de la même manière ne manifestent pas après deux ans la moindre trace de déformation ; ce dernier résultat a déjà été signalé par M. Anstett ⁽¹⁾. On voit par cette expérience combien sont faibles les forces de désagréation développées par la formation du sulfo-aluminate de chaux à partir de l'aluminate bicalcique.

On peut expliquer de la même manière qu'un ciment anhydre peut, sans inconvénients, renfermer une assez forte proportion de sulfate de chaux s'il renferme assez d'alumine, comme l'a montré Candlot ; en effet, au moment du gâchage il entre en solution de la chaux, de l'alumine et du sulfate de chaux ; le sulfo-aluminate se forme à partir des sels dissous et concourt à la prise du ciment. Si l'on empêche la dissolution rapide de l'aluminate (par addition de chaux grasse par

(1) Les ciments à durcissement rapide. *Revue des Matériaux de construction et de travaux publics*, 1923, n° 162.

exemple), le sulfo-aluminate se forme lentement, après la prise du ciment, à partir d'aluminate solide et sa formation compromet la résistance du mortier.

On voit que l'action du sulfate de chaux sur les ciments durcis n'est à craindre que si le ciment renferme de l'aluminate tétracalcique. Les ciments dont l'indice d'hydraulicité est égal ou supérieur à l'unité durcissent sans qu'il se forme d'aluminate tétracalcique ; ces ciments ne donneront pas lieu à une désagrégation avec gonflements sous l'action du sulfate de chaux.

CHAPITRE IV

ACTION CHIMIQUE DE L'EAU DE MER SUR LES CEMENTS

Il y a une différence d'action très nette des eaux sulfatées et de l'eau de mer sur les mortiers. Des mortiers alumineux qui sont décomposés avec gonflements, en quelques mois, par les eaux sulfatées résistent plusieurs années à l'action de l'eau de mer ⁽¹⁾.

Le sulfate de magnésie de l'eau de mer donne avec la chaux du ciment du sulfate de chaux et de la magnésie; ce sulfate de chaux donne naissance au sulfo-aluminate de chaux qui provoque la désagrégation avec gonflements du mortier. Mais l'action chimique n'est pas la même que dans le cas des eaux séléniteuses.

D'abord, par réaction avec la chaux libre du ciment, les sels de magnésie de l'eau de mer donnent de la magnésie et des sels de chaux, ce qui tend à diminuer la proportion de chaux libre dans le ciment.

Ensuite, le chlorure de sodium de l'eau de mer a une action chimique très nette sur les aluminates de chaux des ciments. On a vu (2^e partie, chap. v) que si la solution qui imbibe le ciment renferme 3 % de chlorure de sodium, l'aluminate tétracalcique est complètement décomposé, l'aluminate bicalcique restant seul stable. Si la quantité de chlorure de sodium augmente — ce qui paraît avoir lieu pour les ciments immergés — le chlorure de sodium se combine à l'aluminate de chaux et donne du chloro-aluminate de chaux; ce dernier sel prend encore naissance à partir du chlorure de calcium provenant du chlorure de magnésium de l'eau de mer. Ce n'est pas sur l'aluminate tétracalcique que réagira le sulfate de chaux, mais sur l'aluminate bi-

(1) Voir J. Bied, Décomposition des mortiers par les eaux chargées de sulfate de chaux. *Annales des Ponts et Chaussées*, 3^e trimestre, 1902.

calciqne et sur le chloro-aluminate de chaux, avec lesquels il donnera du sulfo-aluminate de chaux.

S'il n'y a pas de chaux libre dans le ciment, l'aluminate bicalcique et le chloro-aluminate laissent dissoudre un peu d'alumine; le sulfo-aluminate se forme à partir de sels dissous et il n'y a pas de gonflements.

S'il y a de la chaux libre, il ne se forme pas d'aluminate tétracalcique en présence du chlorure de sodium, mais l'aluminate bicalcique et le chloro-aluminate sont insolubles; il n'y a pas du tout d'alumine en solution et le sulfate de chaux réagit sur les sels solides; il y a alors des gonflements.

La différence d'action des eaux sulfatées et de l'eau de mer tient à ce que le sulfate de chaux réagit sur l'aluminate tétracalcique, dans le premier cas, sur l'aluminate bicalcique rendu insoluble par la chaux libre, dans le cas de l'eau de mer.

Dans le cas de l'eau de mer, comme dans le cas des eaux sulfatées, on évitera une décomposition avec gonflements des ciments, en employant des ciments d'indice égal ou supérieur à l'unité. L'aluminate bicalcique, se formant alors en l'absence de chaux libre, laisse dissoudre de l'alumine, même en présence des sels de l'eau de mer. Le sulfo-aluminate de chaux se forme alors à partir de sels dissous et sa formation ne donne pas lieu à des gonflements.

CONCLUSIONS

J'ai établi, dans ce travail, l'existence de deux aluminates de calcium hydratés, les aluminates bi et tétracalciques.

Ce résultat permet d'expliquer très simplement la plus grosse difficulté que soulevait la chimie des ciments alumineux : l'action, d'autant plus marquée, du sulfate de chaux sur ces ciments, qu'ils renferment plus d'alumine en présence d'une plus grande quantité de chaux. On comprend pourquoi les Portland à 6 ou 7 % d'alumine sont décomposés par les eaux sulfatées, alors que les ciments à haute teneur en alumine, à faible dosage en chaux, résistent à ces eaux : c'est que, dans un cas, le sulfate de chaux réagit sur l'aluminate tétracalcique, tandis que dans l'autre cas il réagit sur l'aluminate bicalcique ou plus exactement sur l'alumine et la chaux que cet aluminate laisse dissoudre dans l'eau qui le baigne.

D'autre part, j'ai étudié, plus complètement qu'on ne l'avait fait jusqu'ici, les propriétés chimiques du sel de Candlot, en particulier sa décomposition par l'eau.

J'ai également étudié la composition et les propriétés du chloroaluminate de calcium signalé par M. L. Poirson ; l'isotherme d'équilibre, à la température ordinaire, entre ce sel et les solutions de chaux et de chlorure de calcium s'interprète très facilement par l'existence des deux aluminates bi et tétracalciques et ne paraît pouvoir s'interpréter qu'ainsi.

Enfin, en discutant les travaux de Deval sur la fixation du sulfate de chaux par les ciments, j'ai été amené à établir l'existence d'un nouveau composé défini, le sulfo-silico-aluminate de chaux, dont j'ai également étudié la composition et les propriétés.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
PREMIÈRE PARTIE. — HISTORIQUE.	9
§ 1. Aluminates de calcium anhydres.	9
§ 2. Prise et durcissement des aluminates de calcium.	10
§ 3. Mécanisme de la prise.	11
§ 4. Hydratation des aluminates de calcium.	11
§ 5. Aluminates hydratés obtenus par voies indirectes.	12
§ 6. Sulfo-aluminate de calcium.	13
§ 7. Chloro-aluminates de calcium.	15
§ 8. Applications à la chimie des ciments.	16
§ 9. Objet de ce travail.	17
DEUXIÈME PARTIE. — MÉTHODES ANALYTIQUES. RÉSULTATS EXPÉRI- MENTAUX.	19
CHAPITRE I. — Méthodes analytiques.	19
CHAPITRE II. — Étude des aluminates de calcium hydratés.	21
§ 1. Expérience préliminaire.	21
§ 2. L'aluminate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	22
§ 3. Action de l'eau sur l'aluminate $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CaO}$	23
§ 4. L'aluminate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	24
§ 5. Les aluminates de calcium se conforment aux lois de la décom- position des sels par l'eau.	26
§ 6. Action de l'eau sur les aluminates de calcium anhydres.	26
§ 7. Discussion des résultats obtenus et des travaux antérieurs.	27
a. Aluminate tétracalcique hydraté.	27
b. Aluminate tricalcique hydraté.	27
c. Aluminate bicalcique hydraté.	27
d. Décomposition par l'eau des aluminates hydratés.	28
CHAPITRE III. — Action du sulfate de calcium sur les aluminates de calcium hydratés. Étude du sel de Candlot.	29
§ 1. Action du sulfate de calcium sur l'aluminate tétracalcique.	29

§ 2. Préparation du sulfo-aluminate de chaux.	30
§ 3. Action de l'eau sur le sulfo-aluminate de chaux.	30
§ 4. Action des solutions de chaux et de sulfate de chaux sur le sulfo-aluminate de chaux.	32
§ 5. Action du sulfate de chaux sur l'aluminate bicalcique hydraté.	34
§ 6. Discussion des résultats obtenus et des travaux antérieurs. . .	35
CHAPITRE IV. — Sulfo-silico-aluminate de chaux.	36
§ 1. Discussion des expériences de Deval.	36
§ 2. Inexistence d'un sulfo-silicate de chaux.	37
§ 3. Inexistence d'un sulfo-aluminate de chaux à plus de trois molé- cules de sulfate de chaux.	38
§ 4. Sulfo-silico-aluminate de chaux : expériences préliminaires. .	38
§ 5. Expériences définitives.	40
§ 6. Action des solutions de chaux et de sulfate de chaux sur le sulfo- silico-aluminate de chaux.	42
§ 7. Discussion des résultats obtenus et des travaux antérieurs. . .	43
CHAPITRE V. — Action des solutions diluées de chlorure de sodium sur les sels précédemment étudiés.	45
§ 1. Action d'une solution à 3 % de NaCl sur les aluminates de calcium anhydres.	45
§ 2. Actions des solutions de NaCl sur les sels hydratés précédem- ment étudiés.	46
§ 3. Action des solutions diluées de NaCl sur la chaux éteinte. . .	47
§ 4. Augmentation des limites de décomposition dans la solution à 3 % de NaCl.	47
§ 5. Action des solutions diluées de NaCl sur l'aluminate tétracal- cique hydraté.	48
§ 6. Action d'une solution à 5 % de NaCl sur l'aluminate tétracal- cique hydraté.	49
§ 7. Chloro-aluminate de calcium.	51
§ 8. Action d'une solution à 5 % de NaCl sur l'aluminate bical- cique hydraté.	52
§ 9. Réactions d'équilibre entre le chloro-aluminate de calcium et les solutions de chaux et de chlorure de calcium.	53
§ 10. Discussion des résultats obtenus et des travaux antérieurs. .	55
TROISIÈME PARTIE. — APPLICATIONS A LA CHIMIE DES CEMENTS. . .	57
CHAPITRE I. — Décomposition des ciments par l'eau.	57
§ 1. Mode opératoire.	57
§ 2. Décomposition des ciments siliceux.	57
§ 3. Décomposition des ciments prompts.	58
§ 4. Décomposition du ciment fondu.	59
§ 5. Décomposition des ciments de laitier.	59

CHAPITRE II. — Effets des additions de chaux grasse aux ciments.	61
§ 1. Additions de chaux grasse aux ciments prompts.	61
§ 2. Additions de chaux grasse au ciment fondu.	61
§ 3. Additions de chaux grasse aux laitiers granulés.	63
CHAPITRE III. — Action chimique des eaux sulfatées sur les ciments.	65
§ 1. Action du sulfate de chaux sur les aluminates de chaux.	65
§ 2. Analyse du mécanisme de l'action du sulfate de chaux.	66
CHAPITRE IV. — Action chimique de l'eau de mer sur les ciments.	69
CONCLUSIONS.	71

DEUXIEME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES SOLIDES AUX BASSES TEMPÉRATURES.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 7 mars 1925,
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
P. APPELL.

